

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 249

30. Juni 1942

Heft 4, S. 325—412

Die Kristallstruktur des Thoriumsilicids ThSi_2

Von G. BRAUER und A. MITIUS

Mit 5 Abbildungen

Bei der Bedeutung des Siliciums als Legierungsbestandteil und Reduktionsmittel erscheint die Kenntnis der Silicide besonders schwer flüchtiger Metalle von Wichtigkeit. In der vierten Gruppe des Periodischen Systems sind die Silicide der Übergangsmetalle, sowohl in Hinsicht auf die Phasenverhältnisse als auch bezüglich der Kristallstrukturen, noch recht unvollkommen bekannt. Lediglich für die an Silicium reichsten Verbindungen dieser Elemente ist durch präparative Arbeiten O. HÖNIGSCHMID's der Formeltypus MeSi_2 sichergestellt worden. Er wurde durch einige in neuerer Zeit vorliegende röntgenographische Konstitutionsbestimmungen bestätigt. Unter diesen Gesichtspunkten stellten wir uns die Aufgabe, die Struktur des entsprechenden Silicids von Thorium zu ermitteln.

Darstellung

ThSi_2 wurde von O. HÖNIGSCHMID¹⁾ aus den Elementen bei 1000° in Gegenwart von Aluminium als Lösungsmittel gewonnen. Der Regulus geschmolzenen Aluminiums enthielt das Silicid in Form quadratischer Lamellen, die durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge isoliert werden konnten.

In Anlehnung an diese Beschreibung stellten wir das Thoriumsilicid ebenfalls aus den reinen Metallen in einer Aluminiumschmelze dar. Das verwendete Thoriumpulver war von der AUER-Gesellschaft, Berlin, bezogen. Nach Angabe des Herstellers enthielt es $99,5\%$ Thorium, $0,2-0,4\%$ Eisen, $0,1-0,2\%$ Wasser und $0,08-0,15\%$ Wasserstoff.

Um eine Reindarstellung von Siliciummetall zu umgehen, benutzten wir ein Silumin der Metallgesellschaft, Frankfurt, mit $13,03\%$ Silicium, $86,58\%$ Aluminium und $0,39\%$ Eisen. Da nach der Vorschrift von HÖNIGSCHMID jedoch Aluminium in fünffachem Über-

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID, Mh. Chem. 28 (1907), 1017.

schuß vorhanden sein soll, fügten wir noch Reinstaluminium mit 99,99% Al in Form von Pulver zum Auflösen des überschüssigen, bei der Bildung von ThSi_2 nicht verbrauchten Siliciums hinzu. Hierbei wurde dafür gesorgt, daß das Verhältnis von Aluminium zu Silicium gemäß dem Zustandsdiagramm den Wert für das Eutektikum nicht überschritt, um ein frühzeitiges Auskristallisieren von Silicium in Form großer Kristalle zu vermeiden.

Die Pulver von Aluminium, Thorium und Silumin wurden gut vermischt und zu etwa 10 mm langen und 5 mm dicken Pastillen gepreßt und im Hochvakuum bei 1100° eingeschmolzen. Der Tiegel aus Aluminiumoxyd befand sich dabei in einem einseitig geschlossenen Quarzrohr. Um die Ausscheidung größerer Kristalle des Silicids zu begünstigen, erfolgte die Abkühlung so langsam, daß der Temperaturbereich 1100 bis 800° in 4 Stunden durchschritten wurde.

Wie HÖNIGSCHMID bereits feststellte, löst sich Thoriumsilicid nur langsam in verdünnter oder konzentrierter kalter Halogenwasserstoffsäure, rascher hingegen in der Wärme. Allerdings ist die Auflösung nicht vollständig, da sich in Salzsäure Kieselsäure und in Flußsäure Thoriumfluorid abscheidet. Mit Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure reagiert das Silicid nur langsam. 10%ige Kalilauge greift praktisch nicht an. Um den erhaltenen Regulus von überschüssigem Aluminium zu befreien, behandelten wir ihn deshalb abwechselnd mit verdünnter Salzsäure und Kalilauge unter gelindem Erwärmen. Das erhaltene Kristallpulver wurde schließlich mit Wasser und Alkohol gewaschen.

Unter dem Mikroskop waren rechteckige und quadratische dünne Blättchen mit metallischem Glanze zu sehen, deren größte gut ausgebildete Exemplare etwa 0,4 mm Länge, 0,2 mm Breite und 0,07 mm Dicke besaßen. Sie gehörten offenbar einem orthogonalen System an und besaßen die Form tetragonaler Doppelpyramiden, die durch pinakoidale Flächen zu dünnen Blättchen abgestumpft waren.

Obgleich sich für die röntgenographischen Untersuchungen einige gut ausgebildete und vollkommen saubere Einzelkristalle aussuchen ließen, bildete ein großer Teil der Silicidteilchen mit den Verunreinigungen Silicium und Siliciumdioxyd zusammenhängende Partikel und bedurfte somit einer weiteren Reinigung. Nach der Trennung zusammenhängender Kristallite durch Pulverisieren im Achatmörser schüttelten wir das zerkleinerte Produkt so lange mit jeweils frischem Bromoform (Dichte 2,9), als noch Fremdteilchen, besonders das chemisch nicht entfernbare Siliciumdioxyd, nach oben

abgeschwemmt wurden. Schließlich trockneten wir die Kristalle bei 200° im Vakuum vollständig.

Die Dichtebestimmung wurde mit etwa 100 mg mehrmals ausgeführt. Zur Pyknometereichung wie auch zur Einbettung des Thoriumsilicids benutzten wir frisch destilliertes und entgastes Wasser. Eichung und Volumablesung erfolgten stets bei 0° . Im Mittel mehrerer Bestimmungen ergab sich die Dichte von ThSi_2 zu $D = 7,63$.

Analyse

Die Analyse von ThSi_2 bietet infolge seiner Widerstandsfähigkeit gegen lösende Reagenzien einige Schwierigkeiten. HÖNIGSCHMID schlug drei verschiedene Aufschlußmethoden vor, von denen ihn jedoch keine allein zu befriedigenden Ergebnissen führte, so daß er die Ergebnisse verschiedener Methoden kombinierte.

Die erste Methode bedient sich des ungemein langwierigen Aufschlusses mit Königswasser, bei welchem die abgeschiedene Kieselsäure noch Thorium enthält und weitere Trennungsoperationen erfordert.

Bei der zweiten Methode wurde das Silicid in einem Gemisch von verdünnter Flußsäure und Salpetersäure gelöst. Das ausfallende unlösliche Thoriumfluorid muß in Sulfat verwandelt werden. Dies Analysenverfahren gestattet naturgemäß keine unmittelbare Bestimmung des Siliciumgehaltes.

Die dritte Methode beruht auf der Anwendung einer Alkalihydroxydschmelze. Durch Wasserzusatz kann die Umsetzung des Silicids mit Ätzalkali so gemäßigt werden, daß zunächst kein unlösliches Thoriumoxyd entsteht. Die Genauigkeit dieses Verfahrens hängt aber in hohem Grade von der Geschicklichkeit des Experimentators ab, der den Augenblick erfassen muß, in dem sich alles Silicid zersetzt, unlösliches Thoriumoxyd sich jedoch noch nicht gebildet hat.

In jedem Falle wird die Bestimmung des Thoriums noch erschwert durch einen geringen Gehalt des Silicids an Aluminium und Eisen, von denen es getrennt werden muß. Da die erste der genannten Methoden sehr zeitraubend ist und die letzte besondere Schwierigkeiten aufweist, so bestimmten wir den Thorium- und den Siliciumgehalt des von uns untersuchten Präparates in verschiedenen Proben.

Zur Bestimmung des Thoriums schlossen wir mit Flußsäure und Salpetersäure auf dem Wasserbade auf und führten das erhaltene Thoriumfluorid durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat über. Aus der schwach sauren Lösung wurde mit Kupferron nach bekannter Vorschrift¹⁾ gefällt. Geringe möglicherweise vorhandene Mengen Aluminium wurden hierbei abgetrennt. Das durch Glühen

¹⁾ Vgl. z. B. W. PRODINGER, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Stuttgart 1937.

erhaltene Thoriumoxyd enthielt noch geringe Mengen Eisen (0,67 bis 0,75 % bezogen auf die Einwaage ThSi_2), die kolorimetrisch bestimmt und in Abrechnung gebracht wurden. Wir erhielten so im Mittel einen Wert von 80,99 % Thorium.

Zur Bestimmung des Siliciums wurde das Silicid durch Schmelzen mit einem Gemisch von Natriumhydrogensulfat und Natriumpersulfat aufgeschlossen. Beim Ausziehen des Schmelzgutes mit heißem Wasser hinterblieb ein bräunlicher, das gesamte Silicium enthaltender Rückstand, der naß im Platintiegel verascht und mit Natriumcarbonat aufgeschlossen wurde. Durch Abrauchen mit Salz- und Salpetersäure schieden wir Kieselsäure unlöslich ab. Eine weitere geringe Menge davon gewannen wir durch Eindampfen des salzauren Filtrates und Abrauchen mit Säure. Aus den vereinigten Anteilen Kieselsäure erhielten wir nach der üblichen Behandlungsweise und Kontrolle einen Wert von 18,39 % für den Siliciumgehalt des analysierten Produktes.

	Gefunden	Theoretisch (ThSi_2)
Thorium	80,99	80,53
Silicium	18,39	19,47

Es bestehen mithin keine Zweifel über die Identität unserer Substanz mit dem von HÖNIGSCHMID untersuchten Thoriumsilicid und über dessen der Formel ThSi_2 entsprechende Zusammensetzung.

Strukturaufklärung

Wir stellten Pulveraufnahmen von ThSi_2 mit Kupfer- K_{α} -Strahlung her. Die Auswertung eines Filmes ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Indizierung der Reflexe gelang mit der tetragonalen quadratischen Form $\sin^2 \vartheta = 0,03478(h^2 + k^2) + 0,002877l^2$, aus deren Koeffizienten sich die Abmessungen der Elementarzelle zu $a = 4,126 \text{ \AA}$, $c = 14,346 \text{ \AA}$ und $c/a = 3,48$ berechnen. Zwei Reflexe, in Tabelle 1 mit Nr. 12 und 15 bezeichnet, ließen sich in diese einheitliche Indizierung nicht einbeziehen. Sie sind aber bei weitem die schwächsten des ganzen Diagrammes und nicht auf allen Aufnahmen mit Sicherheit zu erkennen; da auch ihre relative Intensität zu wechseln scheint, halten wir sie für einer geringen Verunreinigung zugehörig.

Weiterhin berechneten wir aus dem Verhältnis von Zellvolumen und Molvolumen der Formeleinheit die Anzahl der Atome im Elementarbereich zu $11,76 \sim 12$. Davon sind der Zusam-

Tabelle 1
Pulverdiagramm von ThSi_2
Kupfer K_α -Strahlung, Filmdurchmesser 114,6 mm, Stäbchendicke 0,5 mm

Nr.	Intensität	$h k l$	$\sin^2 \vartheta$ beobachtet	$\sin^2 \vartheta$ berechnet
1	st	1 0 1	0,0386	0,0377
2	m	0 0 4	0,0461	0,0461
3	st	1 0 3	0,0608	0,0607
4	sst	1 1 2	0,0806	0,0811
5	st	1 0 5	0,1076	0,1068
6	m	2 0 0	0,1401	0,1392
7	m	1 1 6	0,1734	0,1733
8	st	2 1 1	0,1766	0,1768
		1 0 7	0,1766	0,1761
9	m	2 0 4	0,1853	0,1853
		0 0 8	0,1853	0,1845
10	m	2 1 3	0,2001	0,1999
11	m	2 1 5	0,2462	0,2460
12	sss	—	0,2572	—
13	s	1 0 9	0,2691	0,2683
14	s	2 2 0	0,2781	0,2783
15	sss	—	0,2911	—
16	m	2 1 7	0,3147	0,3152
		3 0 1	0,3147	0,3160
17	m	2 0 8	0,3245	0,3236
		2 2 4	0,3245	0,3244
18	ss	3 0 3	0,3376	0,3390
19	st	3 1 2	0,3592	0,3594
		1·1·10	0,3592	0,3578
20	s	3 0 5	0,3858	0,3852
		1·0·11	0,3858	0,3835
21	ss	2 1 9	0,4076	0,4074
22	sss	0·0·12	0,4193	0,4150
23	m	3 1 6	0,4529	0,4517
		2 3 1	0,4529	0,4552
		3 0 7	0,4529	0,4544
24	ss	2 2 8	0,4643	0,4628
25	ss	3 2 3	0,4773	0,4782
26	m	3 2 5	0,5250	0,5243
		1·0·13	0,5250	0,5219
		2·1·11	0,5250	0,5227
27	sss	3 0 9	0,5471	0,5466
28	m	2·0·12	0,5527	0,5542
		4 0 0	0,5527	0,5566
29	s	3 2 7	0,5933	0,5935
		4 1 1	0,5933	0,5943
30	sss	4 0 4	0,6027	0,6028
31	ss	4 1 3	0,6159	0,6174
32	st	3·1·10	0,6417	0,6361
		1·1·14	0,6417	0,6345
		3 3 2	0,6417	0,6392
33	s	4 1 5	0,6624	0,6635
		3·0·11	0,6624	0,6619
		2·1·13	0,6624	0,6610
34	s	3 2 9	0,6841	0,6857
		1·0·15	0,6841	0,6833

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Intensität	$h k l$	$\sin^2 \vartheta$ beobachtet	$\sin^2 \vartheta$ berechnet
35	m	2 4 0	0,6954	0,6958
		2·2·12	0,6954	0,6933
36	s	4 1 7	0,7309	0,7327
		3 3 6	0,7309	0,7314
		0·0·16	0,7309	0,7378
37	m	4 2 4	0,7420	0,7419
		4 0 8	0,7420	0,7411
38	s	3·2·11	0,8030	0,8010
		3·0·13	0,8030	0,8002
		2·1·15	0,8217	0,8224
39	m	4 1 9	0,8217	0,8249

$$\sin^2 \vartheta = 0,03478 (h^2 + k^2) + 0,002877 l^2; \underline{a = 4,126 \text{ \AA}}; \underline{c = 14,346 \text{ \AA}}; \underline{c/a = 3,48}$$

setzung ThSi_2 entsprechend vier Thoriumatome und acht Siliciumatome. Mit der Annahme von 12 Atomen, den genannten Zelldimensionen und dem Molekulargewicht läßt sich andererseits die Dichte mit $D = 7,79$ errechnen. Die oben besprochene experimentelle Bestimmung hatte den nur wenig niedrigeren Wert 7,63 ergeben.

Zur Ermittlung von Gittersymmetrie und Raumgruppe wurden Drehkristall- und Schichtlinienaufnahmen hergestellt. Ein gut ausgebildeter Kristall wurde derart montiert, daß die Drehung um eine Achse senkrecht zu den Pinakoidflächen erfolgte, und einer Drehkristallaufnahme unterworfen. In der Aufnahme waren 8 Schichtlinien zu erkennen. Die folgende Tabelle zeigt die Identitätsperioden I, die aus den einzelnen Schichtlinienabständen nach bekannten Beziehungen berechnet wurden:

Schichtlinie Nr.	Abstand vom Äquator (mm)	Schichtlinien- winkel	I (\AA)
1	3,7	6° 9'	14,4
2	7,4	12° 17'	14,5
3	11,5	18° 41'	14,4
4	16,0	25° 12'	14,5
5	21,3	32° 4'	14,5
6	28,1	39° 34'	14,5
7	38,0	48° 11'	14,5
8	55,9	58° 41'	14,4

Im Mittel ergibt sich I mit 14,46 \AA in Richtung der Drehachse. Dieser Wert stimmt mit der aus der Pulveraufnahme ermittelten Dimension 14,35 \AA für die c-Achse des angenommenen tetragonalen Elementarkörpers überein.

Zur Ermittlung der Identitätsperiode in einer zu der eben genannten senkrechten Richtung führten wir eine Drehkristallaufnahme mit einem anderen Kristall durch. Die Basisflächen dieses Kristalls besaßen die Form eines Rechtecks, zu dessen Längskante wir nun die Drehachse parallel stellten. Dabei erhielten wir 2 Schichtlinien außer dem Äquator mit den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werten:

Schichtlinie Nr.	Abstand vom Äquator (mm)	Schichtlinienwinkel	I (Å)
1	13,3	$21^\circ 22'$	4,2
2	37,8	$48^\circ 2'$	4,1

Der gefundene Mittelwert für die hier vorliegende Identitätsperiode $I = 4,15 \text{ \AA}$ steht offenbar in bester Übereinstimmung mit der aus der Pulveraufnahme ermittelten Gitterkonstanten $a = 4,126 \text{ \AA}$.

Zur näheren Untersuchung von Translationsgruppe und gesetzmäßigen Reflexauslösungen bedienten wir uns der Goniometeraufnahmen nach WEISSENBERG und BÖHM, und zwar zerlegten wir Äquator, 1. und 2. Schichtlinie von der Aufnahme mit Drehung des Kristalls um [001], sowie den Äquator der Aufnahme mit

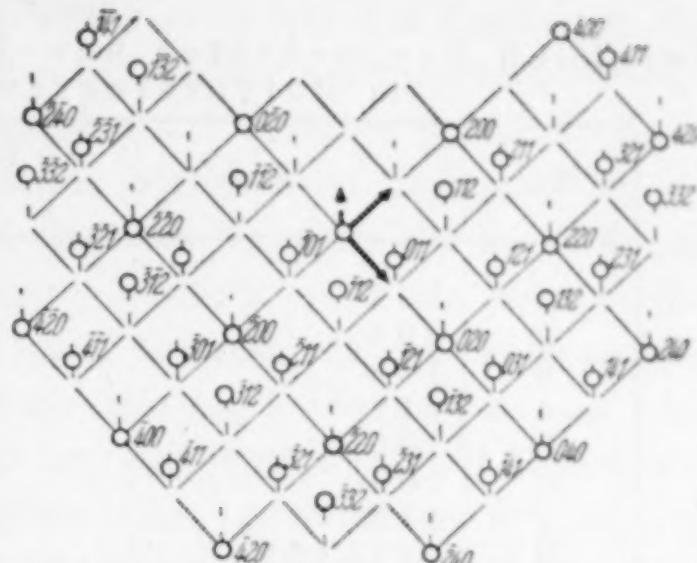


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Reziproken Gitter von ThSi_3 nach Konstruktion aus WEISSENBERG-Goniometeraufnahmen mit Kristalldrehung um [001]. (Äquator, 1. u. 2. Schichtlinie.) Die reziproke c -Richtung ist perspektivisch eingezzeichnet



Abb. 2. Ausschnitt aus dem Reziproken Gitter von ThSi_3 nach Konstruktion aus einer WEISSENBERG-Goniometeraufnahme mit Kristalldrehung um [010]. (Äquator.)

Tabelle 2
Vergleich beobachteter und berechneter Intensitäten
im Pulverdiagramm von ThSi_2

Nr.	hkl	Gesamtintensität berechnet	Intensität beobachtet
1	1 0 1	162	st
2	0 0 4	82	m-st
3	1 0 3	158	st
4	1 1 2	256	sst
5	1 0 5	103	st
6	2 0 0	74	m^+
7	1 1 6	40	m
8	2 1 1 + 1 0 7	92	st
9	2 0 4 + 0 0 8	60	m^+
10	2 1 3	56	m^+
11	2 1 5	58	m^+
13	1 0 9	17	s
14	2 2 0	25	s^+
16	2 1 7 + 3 0 1	46	m
17	2 0 8 + 2 2 4	38	m
18	3 0 3	12	ss
19	3 1 2 + 1 1 10	78	st
20	3 0 5 + 1 0 11	20	s
21	2 1 9	17	ss^+
22	0 0 12	6	sss
23	3 1 6 + 3 2 1 + 3 0 7	38	m
24	2 2 8	11	ss
25	3 2 3	14	ss
26	3 2 5 + 1 0 13 + 2 1 11	30	m^+
27	3 0 9	6	sss
28	2 0 12 + 4 0 0	28	m
29	3 2 7 + 4 1 1	26	s^+
30	4 0 4	9	sss
31	4 1 3	11	ss
32	3 1 10 + 1 1 14 + 3 3 2	49	st
33	4 1 5 + 3 0 11 + 2 1 13	27	s^+
34	3 2 9 + 1 0 15	16	s
35	4 2 0 + 2 2 12	35	m^+
36	4 1 7 + 3 3 6 + 0 0 16	27	s^+
37	4 2 4 + 4 0 8	29	m
38	3 2 11 + 3 0 13	14	s
39	2 1 15 + 4 1 9	29	m
—			

Drehung um [010]. Aus den Vermessungsdaten der so erhaltenen Diagramme wurden die entsprechenden Netzebenen des Reziproken Gitters von ThSi_2 gezeichnet, wie sie in den Abb. 1 und 2 dargestellt sind. Die Schnitte durch das Reziproke Gitter fügen sich zu einem tetragonalen flächenzentrierten Gitter zusammen und lassen damit erkennen, daß das eigentliche Kristallgitter tetragonal raumzentrierte Translationsgruppe besitzt¹⁾. Die Indizierung der Repräsentationspunkte im Reziproken Gitter konnte in Übereinstimmung mit der Pulveraufnahme

¹⁾ Vgl. hierzu M. Straumanis, Z. Kristallogr. 104 (1942) 18.

durchgeführt werden. Dabei ergab sich, daß nur diejenigen Reflexe hkl beobachtet wurden, die eine gerade Indizessumme haben, von den Reflexen $h0l$ nur diejenigen mit geraden h und k , und von den Reflexen $hh0$ nur diejenigen, bei denen die Beziehung $2h+l=4n$ erfüllt ist. Nach den „Internationalen Tabellen zur Kristallstrukturbestimmung“ konnten wir diese Auslöschen als charakteristisch für die Raumgruppe D_{4h}^1 -I4/amd ansehen, da keine Anzeichen für eine niedrigere LAUE-Symmetrie als D_{4h} beobachtet werden konnten.

Da wir feststellten, daß im Elementarkörper 4 Thorium- und 8 Siliciumatome zu lokalisieren sind, so kommen folgende 6 Anordnungen in D_{4h}^1 in Frage (Bezeichnung nach den „Internationalen Tabellen“):

1. 4 Th in (a), 8 Si in (c);	4. 4 Th in (b), 8 Si in (d);
2. 4 Th in (b), 8 Si in (c);	5. 4 Th in (a), 8 Si in (e);
3. 4 Th in (a), 8 Si in (d);	6. 4 Th in (b), 8 Si in (e).

Die Anordnungen 1—4 zeichnen sich übereinstimmend dadurch aus, daß benachbarte Siliciumatome nur $2,08 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind, was mit der dem Siliciumatom in unpolarer oder metallischer Bindung gewöhnlich zugeschriebenen Raumerfüllung unverträglich ist. Wir können diese Anordnungen daher außer Betracht lassen. Die unter 5. und 6. zusammengefaßten Punktbesetzungen, die miteinander gleichwertig sind, ermöglichen dagegen bei geeigneter Parameterwahl den Aufbau einer Gitterstruktur für ThSi_2 , welche sowohl mit den Größenverhältnissen der beteiligten Atome, als auch mit den röntgenographischen Versuchsergebnissen in Einklang steht.

Für die Wahl des Parameters ergab eine nähere Untersuchung der Abstandsverhältnisse der drei benachbarten Siliciumatome in $00z$, $00\bar{z}$ und $\frac{1}{2}0(\frac{3}{4}-z)$, daß z nur Werte zwischen 0,40 und 0,42 annehmen kann. An einigen geeigneten Reflexen der Pulveraufnahme prüften wir die Abhängigkeit der berechneten Relativintensitäten von z und verglichen mit den entsprechenden beobachteten Linienschwärzungen. In der Pulveraufnahme (vgl. auch Tabelle 1 und 2) bestehen u. a. die im folgenden mit Hilfe der Indices der Interferenzen symbolisierten Intensitätsbeziehungen:

$$\begin{aligned}
 420+2 \cdot 2 \cdot 12 &> 419+2 \cdot 1 \cdot 15; \\
 420+2 \cdot 2 \cdot 12 &> 424+408; \\
 420+2 \cdot 2 \cdot 12 &> 415+3 \cdot 0 \cdot 11+2 \cdot 1 \cdot 13; \\
 419+2 \cdot 1 \cdot 15 &> 417+336+0 \cdot 0 \cdot 16; \\
 419+2 \cdot 1 \cdot 15 &> 415+3 \cdot 0 \cdot 11+2 \cdot 1 \cdot 13.
 \end{aligned}$$

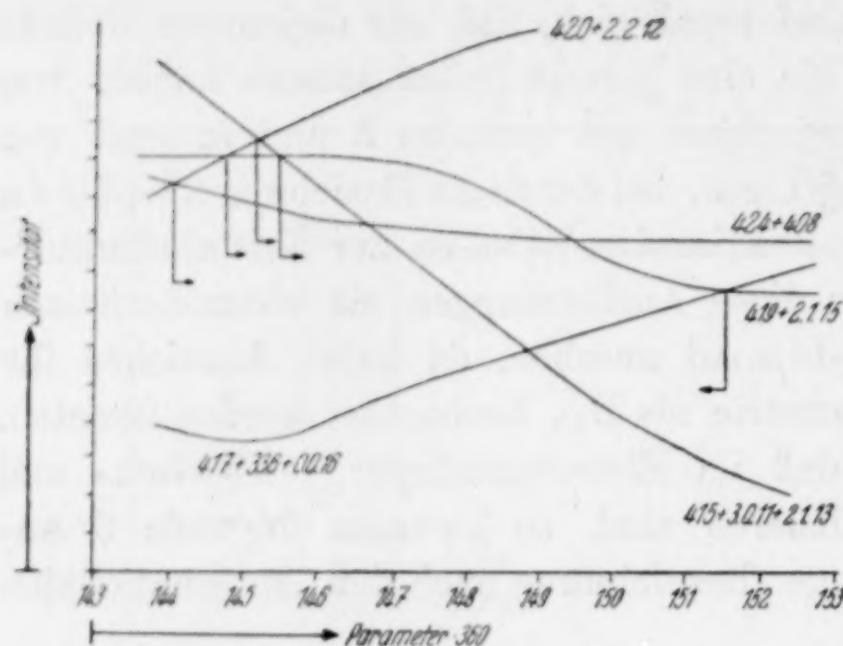


Abb. 3. Graphische Eingrenzung des Parameters z der Atomlage von Silicium im Gitter von ThSi_2

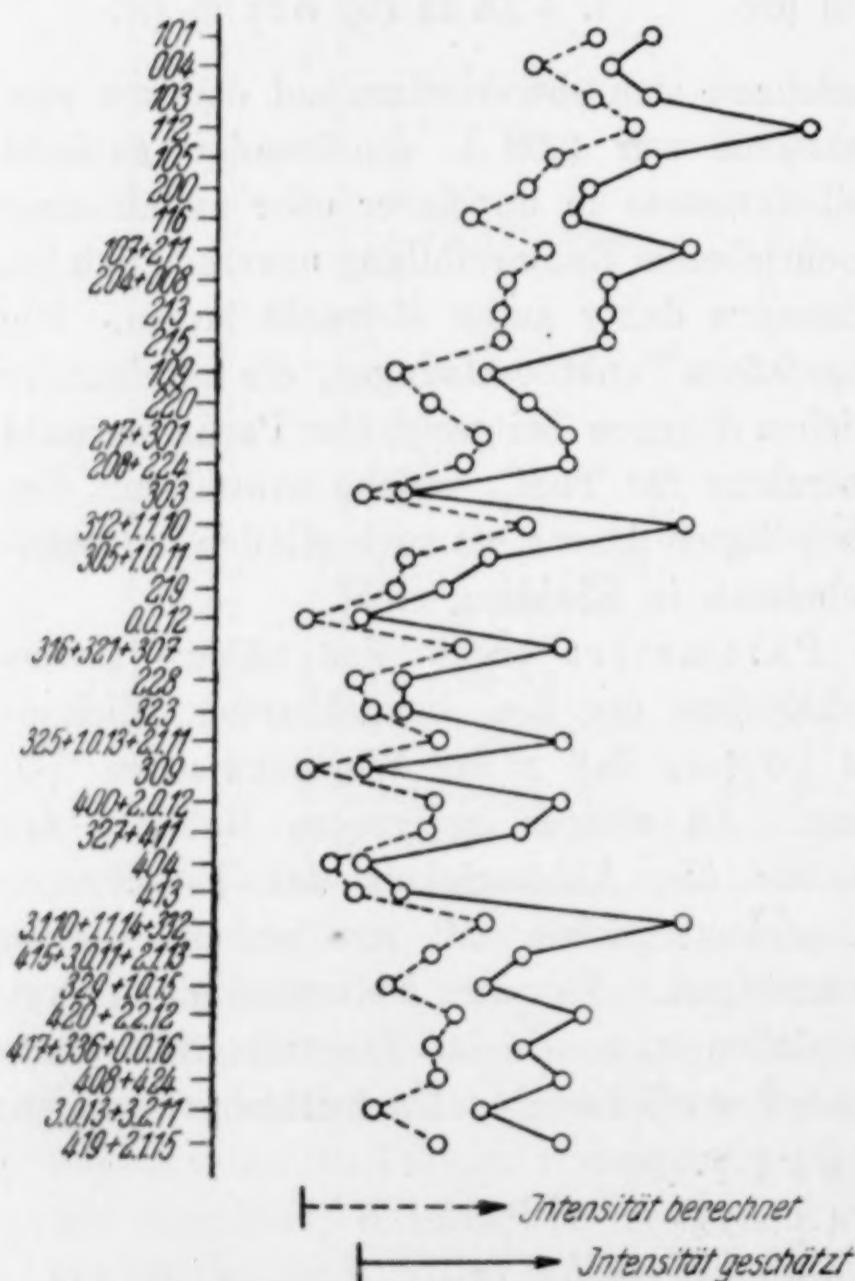


Abb. 4. Vergleich berechneter und beobachteter relativer Reflexintensitäten im Pulverdiagramm von ThSi_2

Die Abhängigkeit der für die Reflexe berechneten¹⁾ Intensitäten von z ist in Abb. 3 im Ausschnitt wiedergegeben. Als Grenzwerte für den Parameter lassen sich $145,5/360$ und $151,5/360$ oder $0,404$ und $0,421$ ablesen. Wir wählten $z = 0,4165$ zur Berechnung der Intensitäten für alle übrigen Reflexe des Pulverdiagramms, da bei diesem Wert offenbar ein ausgezeichneter Fall eintritt. Mit $z = 0,4165$ werden nämlich sowohl alle im Gitter vorkommenden kürzesten Si-Si-Abstände untereinander, als auch sämtliche kürzesten Th-Si-Abstände ihrerseits untereinander gleich groß (vgl. weiter unten).

Die Übereinstimmung des Ganges der berechneten Intensitäten und der beobachteten Linienschwärzung

¹⁾ Berechnung mit Strukturamplitude einschließlich winkelabhängiger Atomfaktoren, Polarisations- und Lorentzfaktoren und Flächenhäufigkeiten, aber ohne Korrektion für Absorption und Wärmebewegung im Präparat.

gen ist ausgezeichnet, wie in Tabelle 2 und Abb. 4 im einzelnen belegt wird.

Atomanordnung

Thoriumsilicid ThSi_2 besitzt also ein tetragonales Kristallgitter der in Abb. 5 dargestellten Art mit den konstituierenden Atomlagen:

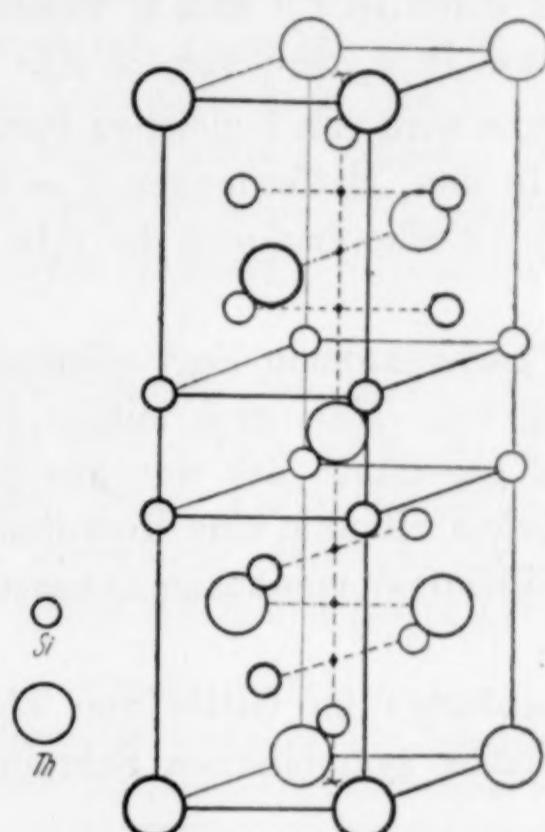


Abb. 5. Kristallgitter von ThSi_2 (Elementarzelle).

4 Th in $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{4}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{3}{4}$.

8 Si in $00z, 00\bar{z}, 0\frac{1}{2}(\frac{1}{4}+z), 0\frac{1}{2}(\frac{1}{4}-z)$;

$\frac{1}{2}\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+z), \frac{1}{2}\frac{1}{2}(\frac{1}{2}-z), \frac{1}{2}0(\frac{3}{4}+z), \frac{1}{2}0(\frac{3}{4}-z)$

mit $z=0,4165$.

Die Untersuchung der Nachbarschaftsverhältnisse ergibt, daß folgende kürzeste Atomschwerpunktsabstände auftreten:

$$\text{Si--Si: } d_1 = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \left(2z - \frac{3}{4}\right)^2 \cdot c^2}, \quad d_2 = (1-2z) \cdot c;$$

$$\text{Th--Th: } d_5 = a, \quad d_6 = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{c^2}{16}};$$

$$\text{Th--Si: } d_3 = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \left(z - \frac{1}{4}\right)^2 \cdot c^2}, \quad d_4 = \sqrt{\frac{a^2}{2} + \left(\frac{1}{2} - z\right)^2 \cdot c^2}.$$

Setzt man die Ausdrücke für d_1 und d_2 einander gleich und löst die gebildete Beziehung unter Einsetzen der experimentellen Daten für a und c nach z auf, so erhält man den Wert $z=0,4168$ als Bedingung für eine isometrische Anordnung im Teigitter der Siliciumatome. Andererseits wird die maximal gleichförmige Anordnung

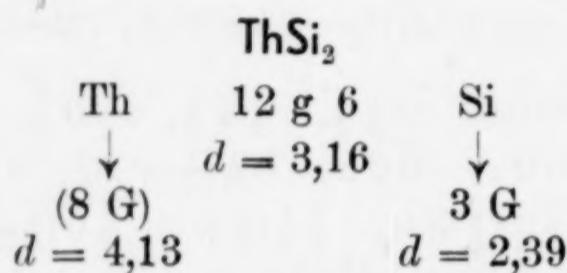
zwischen heterogenen Atomen durch den Ausdruck $d_3 = d_4$ wieder-gegeben, dessen numerische Auswertung zu $z = 0,4164$ führt. Man erkennt nun die Sonderstellung des von uns gewählten Parameter-wertes $z = 0,4165$.

Jedes Siliciumatom besitzt 3 gleichnamige Nachbarn in 2,39 Å Abstand (2 in d_1 und einen in d_2) und 6 ungleichnamige Nachbarn in 3,16 Å Abstand (zwei in d_3 und vier in d_4).

Jedes Thoriumatom wird von 8 gleichen Partikeln umgeben, von denen je vier sich in den Entferungen $d_5 = 4,13$ und $d_6 = 4,14$ Å befinden und berührt 12 Siliciumatome in 3,16 Å Abstand (vier in d_3 und acht in d_4).

Zwischen den Thoriumatomen liegt offenbar nicht der Zustand extremer Annäherung vor. Man wird mithin jedem Th-Atom eine Koordinationszahl 12 gegenüber der nur aus Silicium bestehenden Nachbarschaft und jedem Silicium eine Koordinationszahl 9 in einem aus 6 Thorium- und 3 Siliciumatomen zusammengesetzten Koordinations-polyeder zuschreiben.

Die Bauzusammenhänge im Gitter von ThSi_2 stellen sich da-nach in der abgekürzten symbolischen Schreibweise nach LAVES¹ folgendermaßen dar:



Das Symbol 8 G für den homogenen Bauverband der Th-Atome (homogenes Baugitter mit Koordinationszahl 8) ist hier eingeklammert worden, um damit augenfällig anzudeuten, daß dieses Teilgitter nach unserer Kenntnis der Atom-größen für den Gesamtaufbau nur untergeordnete Bedeutung gegenüber dem heterogenen Bauverband Th-Si und dem homogenen Bauverband Si-Si besitzt (Th-Atome berühren einander nicht), obgleich es im Sinne der Definition nach LAVES ein „effektiver“, d. h. für das Gesamtgitter bedeutsam erachteter Bau-verband ist. Wir möchten hier ganz allgemein den Gebrauch der Klammer in diesem Sinne als Ergänzung der Symbolik von LAVES vorschlagen, um die relativen Gewichte mehrerer effektiver Bauverbände noch besonders zu unter-scheiden. Die Notwendigkeit hierzu tritt freilich nur in einzelnen Fällen, wie etwa dem vorliegenden, auf, bei dem ein von eins wesentlich abweichendes Radienverhältnis der Atomsorten besteht.

¹) Vgl. F. LAVES, Z. Kryst. 73 (1930), 202 u. 275; F. LAVES u. H. WITTE, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 14 (1935), 645.

Vergleich mit anderen Siliciden

Das untersuchte Thoriumsilicid ThSi_2 gehört seiner Formel nach der weitverbreiteten Gruppe der Disilicide an und soll daher noch innerhalb dieser Gruppe mit anderen Verbindungen verglichen werden, über deren Struktur unsere Kenntnisse letztthin durch H. J. WALLBAUM wesentlich erweitert worden sind¹⁾. Tabelle 2 vermittelt zunächst eine Übersicht über die in einem weiten Gebiet des Periodensystems auftretenden Disilicide; die verzeichneten Verbindungen sind zum überwiegenden Teil, soweit wir bisher wissen, jeweils die an Silicium reichsten intermediären Silicide der betreffenden Metalle.

Nach den Untersuchungen von WALLBAUM kristallisieren (VSi_2 , NbSi_2 ²⁾ und TaSi_2 im CrSi_2 -Typ³⁾, ReSi_2 im MoSi_2 -Typ⁴⁾, dem auch WSi_2 angehört. Alle diese Verbindungen unter Einschluß der ähnlichen, schwach rhombisch deformierten Struktur von TiSi_2 ⁵⁾ zeichnen sich durch Gitter mit hohen Koordinationszahlen und hoher

Tabelle 2. Disilicide

Verbindungen, deren Gitterstruktur gut bekannt ist: Fettdruck

Verbindungen, deren Existenz vermutet werden kann: Kursivdruck

CaSi_2	ScSi_2	TiSi_2	VSi_2	CrSi_2	MnSi_2
SrSi_2	YSi_2	ZrSi_2	NbSi_2	MoSi_2	
BaSi_2	LaSi_2	HfSi_2	TaSi_2	WSi_2	ReSi_2
		ThSi_2		USi_2	

¹⁾ H. J. WALLBAUM, Z. Metallkunde 33 (1941), 378.

²⁾ Es muß hier erwähnt werden, daß die Strukturbestimmung von NbSi_2 im Verlaufe einer röntgenographischen Untersuchung des Systems Nb—Si bereits 1939/40 durch einen der Verf. (Br.) gemeinsam mit Herrn Dipl.-Ing. W. SCHEELE im hiesigen Institut weitgehend durchgeführt worden ist. Diese Untersuchung, deren Vollendung wegen Einberufung zur Wehrmacht unterbleiben mußte, hatte auf Grund von Einkristall- und Pulveraufnahmen für NbSi_2 ebenfalls die Raumgruppe D_6^5 (D_6^4) und eine Struktur ergeben, die der von CrSi_2 mindestens sehr ähnlich sein mußte. Doch wurden einige Reflexe beobachtet, deren Relativintensität auffällig sowohl von den für CrSi_2 -Typ berechneten Werten, als auch von den Beobachtungen WALLBAUM's abweichen.

An Uransilicid USi_2 wurden Pulveraufnahmen erhalten, die sich kubisch mit einer Gitterkonstanten von $4,08 \text{ \AA}$ indizieren lassen; doch scheint es sich bei dieser einfachen Elementarzelle um eine Pseudozelle zu handeln. Weitere Mitteilungen über diesen Gegenstand sollen später erfolgen.

³⁾ B. BORÉN, Ark. Kem. Mineral. Geol. (A) 11 (1933), 2.

⁴⁾ W. ZACHARIASEN, Z. physik. Chem. 128 (1927), 39.

⁵⁾ F. LAVES u. H. J. WALLBAUM, Z. Kryst. (A) 101 (1939), 78.

Raumerfüllung aus, die als Übereinanderlagerung hexagonaler Kugelschichten beschrieben und im Sinne von LAVES¹⁾ als „elementähnliche Strukturen“ bezeichnet werden können. Wenn dieser Bau auch in erster Linie in Zusammenhang mit dem fast gleichen Raumbedarf der beiden Atomsorten in den genannten Verbindungen gebracht werden muß, so wird man ihn doch andererseits auch als Hinweis auf eine legierungsartige, weitgehend metallische Konstitution dieser Silicide werten dürfen²⁾.

Demgegenüber besteht im Gitter von ThSi_2 keine wesentliche Verwandtschaft mit hexagonalen Kugelpackungen mehr; hier ergibt sich eher das Bild eines zusammenhängenden dreidimensionalen Netzwerkes aus Siliciumatomen mit der gegenseitigen geringen Koordinationszahlen 3, in dessen Hohlräumen gleichsam einzelne Thoriumatome eingefügt sind³⁾. Es ist bemerkenswert, daß der Abstand Si—Si, der in den Siliciden vom CrSi_2 - und MoSi_2 -Typ 2,76 bis 2,55 Å beträgt, bei ThSi_2 auf 2,39 Å sinkt und sich dadurch dem für elementares Silicium beobachteten Wert 2,35 Å annähert. Da auch im Gitter von CaSi_2 ⁴⁾ ein effektiver homogener Bauverband der Siliciumatome mit der Koordinationszahl 3 vorliegt [Si-Doppelschichten, N³], kann man ThSi_2 eine Mittel- und Übergangsstellung zuschreiben zwischen den erstgenannten metallähnlichen Siliciden, und Stoffen wie elementarem Silicium oder CaSi_2 mit vorzugsweise unpolaren Atombindungen. Tabelle 2 vermittelt den Eindruck, daß von einer Strukturuntersuchung der Silicide von Elementen der 2. und 3. Gruppe weitere aufschlußreiche Ergebnisse zu erwarten sind.

Für die Verbindung ZrSi_2 ist von v. NÁRAY-SZABÓ ein Strukturvorschlag⁵⁾ gemacht worden, der sich auf ältere Röntgenmessungen von H. SEYFARTH⁶⁾ gründet und ein typisches Schichtengitter darstellt. Gegen diesen Vorschlag müssen jedoch verschiedene Bedenken vorgebracht werden. Vom chemischen Standpunkt aus sind die Voraussetzungen, welche mit der Ausbildung solcher Schichtengitter

¹⁾ F. LAVES, Naturwiss. 27 (1939), 65.

²⁾ Vgl. dazu jedoch auch die Einflüsse vermutlich vorhandener Atombindungen, H. J. WALLBAUM, Z. Metallkunde 33 (1941), 378.

³⁾ Anm. bei der Korr.: Herr Prof. Dr. F. LAVES, Göttingen, machte uns freundlicherweise noch auf die nahe Strukturverwandtschaft zwischen ThSi_2 und AlB_2 aufmerksam und prägte den treffenden Ausdruck „dreidimensionales Graphitgitter“ für die Anordnung der Si-Atome bei ThSi_2 .

⁴⁾ J. BÖHM u. O. HASSEL, Z. anorg. allg. Chem. 160 (1927), 152.

⁵⁾ ST. v. NÁRAY-SZABÓ, Z. Kryst. 97 (1937), 223.

⁶⁾ H. SEYFARTH, Z. Kryst. 67 (1928), 294.

verknüpft zu sein pflegen, wie extreme Radienverhältnisse, besondere Polarisationswirkungen oder natürliche Dipolmomente, nicht gegeben. Zudem wird ZrSi_2 sich offenbar in jeder Hinsicht in einer Mittelstellung gegenüber ThSi_2 und TiSi_2 befinden und sollte daher ebenso wie diese beiden Silicide ein Gitter mit gleichmäßiger Raumfüllung der Atome besitzen. Auch vom kristallographischen Standpunkte aus erscheinen die bisher bekannt gewordenen morphologischen Daten der ZrSi_2 -Kristalle nicht dazu geeignet, den Schluß auf das Vorliegen eines Schichtengitters zu stützen¹⁾, so daß wir die Wiederaufnahme der Strukturuntersuchungen an dieser Verbindung für wünschenswert halten.

Zusammenfassung

Das Thoriumsilicid ThSi_2 wird aus den Elementen dargestellt, analysiert und röntgenographisch mit Pulver- und Einkristallaufnahmen untersucht.

Es kristallisiert tetragonal raumzentriert mit den Gitterkonstanten $a = 4,126 \text{ \AA}$ und $c = 14,346 \text{ \AA}$, 12 Atomen im Elementarbereich und den Atomlagen:

4 Th in 0 0 0, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}$;
 8 Si in $0 0 z$, $0 0 \bar{z}$, $0 \frac{1}{2} (\frac{1}{4} + z)$, $0 \frac{1}{2} (\frac{1}{4} - z)$,
 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} (\frac{1}{2} + z)$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} (\frac{1}{2} - z)$, $\frac{1}{2} 0 (\frac{3}{4} + z)$, $\frac{1}{2} 0 (\frac{3}{4} - z)$.

Wahrscheinliche Raumgruppe ist D_{4h}^9 . Für den Parameter ergibt die Wahl $z = 0,4165$ beste Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung der Reflexintensitäten, sowie besonders einfache, isometrische Abstandsverhältnisse.

Im Gitter von ThSi_2 wird jedes Thoriumatom von 12 Silicium, jedes Siliciumatom von 6 Thorium und 3 anderen Siliciumatomen berührt.

Die Dichte von ThSi_2 ergibt sich aus röntgenographischen Daten zu 7,79, aus pyknometrischen zu 7,63.

ThSi_2 wird hinsichtlich der Konstitution mit anderen Disiliciden, besonders denen der Übergangsmetalle, verglichen.

¹⁾ Es läßt sich weiterhin zeigen, daß die von v. NÁRAY-SZABÓ vorgeschlagenen Parameterwerte nicht die einzigen möglichen sind, die den Größenverhältnissen der beteiligten Atomsorten gerecht werden. Vielmehr werden etwa mit $y_{\text{Zr}} = 0,110$, $y_{\text{Si}_I} = 0,749$, $y_{\text{Si}_{II}} = 0,449$ ebenfalls plausible Abstandswerte geschaffen, dabei entsteht jedoch eine hochsymmetrische Konfiguration, die sich anderen verwandten Silicidstrukturen gut anschließen würde.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1942.

Zur Lichtabsorption der polycyclischen innerkomplexen Verbindungen

3. Uranylkomplexe der Aldiminreihe

Von Á. v. KISS und G. NYIRI

Mit 11 Abbildungen im Text

Einleitung

In zwei früheren Abhandlungen¹⁾ wurde die Lichtabsorption der Salicylaldehydäthylendiiminkomplexe von einigen Metallen sowie der Kupferverbindungen von mehreren aromatischen SCHIFF'schen Basen behandelt. Es wurde gezeigt, daß die Extinktion der Komplexe sich nicht additiv aus den Ausgangsstoffen ergibt. Bei der Komplexbildung erleidet nämlich sowohl die Extinktion des Zentralions als die der Liganden eine tiefgreifende Änderung. Die Stärke der Bindung, weiterhin die Deformation und Polarisation der Liganden beeinflussen in verwickelter Weise die Lichtabsorption. Die selektive Absorption des Zentralions wird immer stark gesteigert. Die Ursachen liegen in der Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit und der Eröffnung neuer Übergangsmöglichkeiten. Die Eigenabsorption der Liganden wird in der Mehrzahl der Fälle ebenfalls gesteigert.

Nachstehend werden die Uranylkomplexe behandelt. Sie verdienen besondere Beachtung, da das Uranylion selbst zusammengesetzt ist und eine charakteristische, gegenüber äußeren Einflüssen stark empfindliche Extinktionskurve besitzt²⁾.

Die gemessenen Extinktionskurven sind in den Abb. 1—11 wiedergegeben. Einige Extinktionskurven wurden aus den erwähnten früheren Arbeiten übernommen, die übrigen neu ausgemessen. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden alle Extinktionskurven mit gleicher Genauigkeit aufgenommen.

¹⁾ Á. v. KISS, P. COSKÁN u. G. NYIRI, Z. physik. Chem. Abt. A **190** (1942) 65; Á. v. KISS, G. BÁCSKAI u. P. CSOKÁN, J. prakt. Chem. **160** (1942), 1.

²⁾ Diese Frage wird im Zusammenhang mit der Besprechung der Lichtabsorption der Komplexe von anorganischen Ionen behandelt werden.

Bezüglich der experimentellen Einrichtung und der Meßmethode verweisen wir auf die erwähnten früheren Arbeiten. Die untersuchten Uranylkomplexe wurden aus Uranylacetat und den Ausgangsstoffen I—XIII nach den Vorschriften von PFEIFFER¹⁾ dargestellt. Als Lösungsmittel dienten Äthylalkohol, Chloroform und Pyridin, welche nach WEIGERT²⁾ gereinigt wurden. Wenn bei der Besprechung der Versuchsdaten das Lösungsmittel nicht erwähnt wird, handelt es sich um die äthylalkoholische Lösung. Die Konzentration der Lösungen wurde analytisch kontrolliert.

Im einzelnen ist zu den Kurven folgendes zu bemerken:

Glykokoll (I) hat einen aufsteigenden Ast bei $230 \text{ m}\mu$ (Abb. 1, Kurve 1). Das Maximum dieser Bande liegt im SCHUMANN-Ultraviolet.

Orthoaminophenol (II) hat eine hohe schmale Bande bei $285 \text{ m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei $240 \text{ m}\mu$ (Abb. 2, Kurve 1).

Orthophenylendiamin (III) hat eine gleich strukturierte Extinktionskurve mit einer Bande bei $295 \text{ m}\mu$ (Abb. 3, Kurve 1).

Salicylaldehyd (IV) hat zwei hohe Banden bei 325 und $250 \text{ m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei $230 \text{ m}\mu$ (Abb. 4, Kurve 1).

2-Oxybenzalanilin (V) hat eine breite niedrige Bande bei $440 \text{ m}\mu$, eine hohe breite bei 330 und eine hohe schmale bei $255 \text{ m}\mu$ (Abb. 6, Kurve 1).

2-Oxybenzal-2'-oxyanilin (VI) hat eine niedrigere Bande bei $460 \text{ m}\mu$, eine höhere breite bei 365 und eine schmale bei $275 \text{ m}\mu$ (Abb. 7, Kurve 1). Bei $230 \text{ m}\mu$ ist eine verwischte Bande zu beobachten.

2-Oxybenzal-3'-oxyanilin (VII) hat eine niedrige breite Bande bei $440 \text{ m}\mu$, eine höhere breite bei 340 und eine schmale bei $270 \text{ m}\mu$ (Abb. 1, Kurve 2).

2-Oxybenzal-4'-oxyanilin (VIII) hat eine ähnliche Extinktionskurve mit den Bandenmaxima bei 450 , 350 und $270 \text{ m}\mu$ (Abb. 8, Kurve 2). Bei $230 \text{ m}\mu$ liegt eine verwischte Bande.

Salicylaldehydäthylendiimin (IX) hat eine niedrige Bande bei $412 \text{ m}\mu$ und zwei höhere schmale Bande bei 320 und $255 \text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $220 \text{ m}\mu$ (Abb. 9, Kurve 1).

Salicylaldehydorthophenylendiimin (X) hat eine niedrigere verwischte Bande bei $400 \text{ m}\mu$, eine höhere breite bei 330 , eine schmale bei $270 \text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $220 \text{ m}\mu$ (Abb. 10, Kurve 1).

Salicylaldehydmetaphenylendiimin (XI) hat drei scharfe Banden bei 440 , 330 und $255 \text{ m}\mu$, deren Intensität nach kurzen Wellen zunimmt (Abb. 4, Kurve 4).

¹⁾ P. PFEIFFER u. Mitarbeiter, J. prakt. Chem. **129** (1931), 163; **149** (1937), 217; **150** (1938), 261; Liebigs Ann. Chem. **503** (1933), 84. Da auch die von PFEIFFER nicht dargestellten Uranylkomplexe in entsprechender Weise leicht zu bereiten sind, sehen wir der Kürze wegen von der Angabe der Darstellungsvorschriften ab. Die Zusammensetzung dieser neuen Komplexe wurde in allen Fällen analytisch geprüft.

²⁾ F. WEIGERT, Optische Methoden d. Chem., Akad. Verlagsges. Leipzig 1927, S. 212.

Salicylaldehyd-1,8-naphthylendiimin (XII) hat eine breite Bande bei 335, eine schmale niedrigere bei 255 m μ und eine höhere schmale bei 235 m μ , weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 220 m μ (Abb. 5, Kurve 1).

8-Oxychinolin (XIII) hat eine sehr breite niedrige Bande bei 310 m μ und eine viel höhere schmale bei 245 m μ , weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 220 m μ (Abb. 11, Kurve 1).

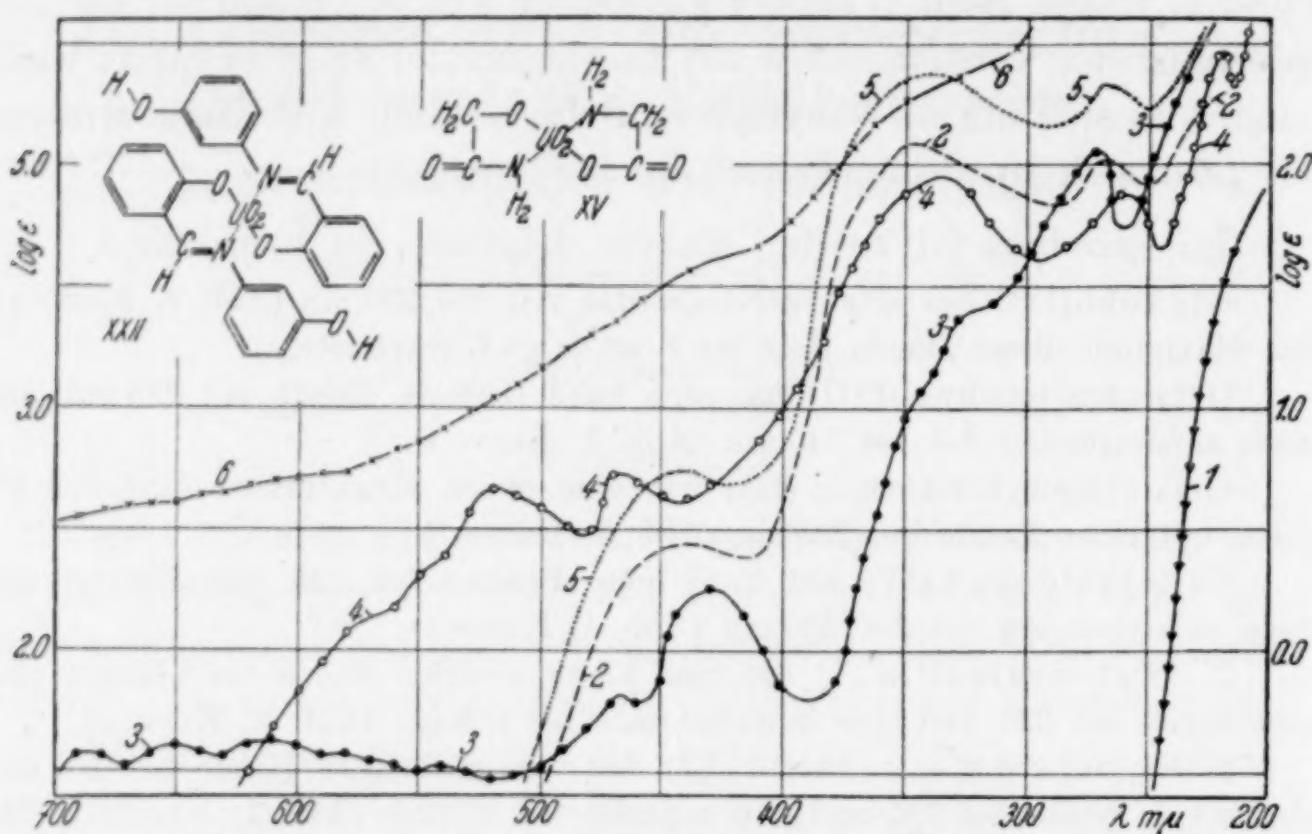


Abb. 1. Glykokoll- und 2-Oxybenzal-3'-oxyanilinuranyl. 1: Glykokoll (I) in H₂O (log ε rechts). 2: 2-Oxybenzal-3'-oxyanilin (VII) in C₂H₅OH. 3: Glykokolluranyl (XV) in H₂O (log ε rechts). 4: 2-Oxybenzal-3'-oxyanilinuranyl (XXII) in C₂H₅OH. 5: Dasselbe (XXII) berechnet. 6: Dasselbe (XXII) in Pyridin (ungenau). XXII: 2-Oxybenzal-3'-oxyanilinuranyl. XV: Glykokolluranyl.

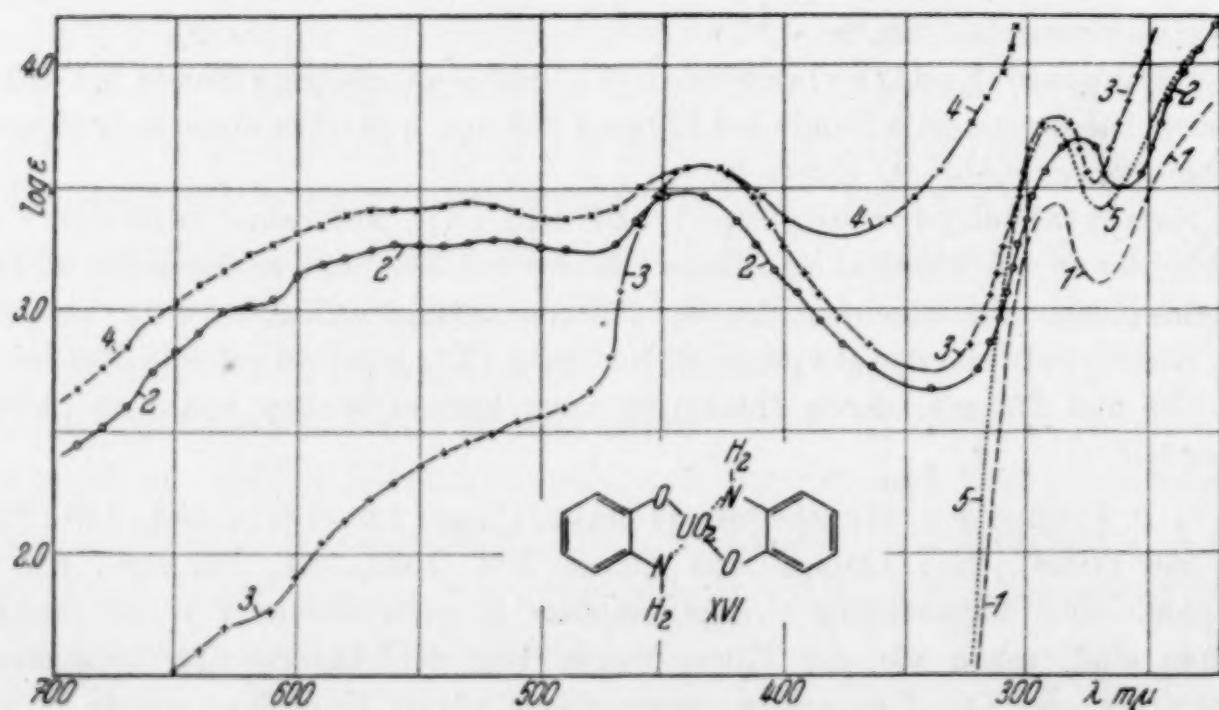


Abb. 2. Orthoaminophenoluranyl. 1: Orthoaminophenol (II) in C₂H₅OH. 2: Orthoaminophenoluranyl (XVI) in C₂H₅OH. 3: Dasselbe (XVI) in CHCl₃. 4: Dasselbe (XVI) in Pyridin. 5: Dasselbe (XVI) berechnet. XVI: Orthoaminophenoluranyl.

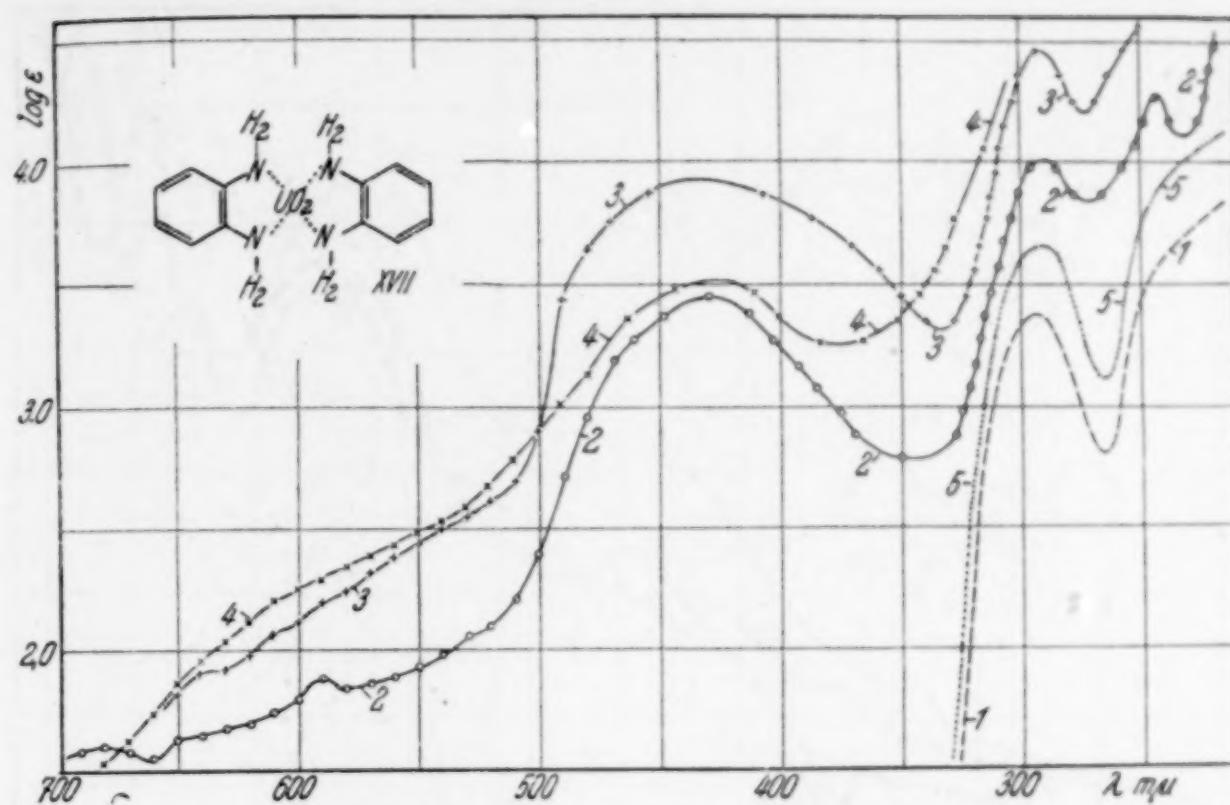


Abb. 3. Orthophenylenediaminuranyl. 1: Orthophenylenediamin (III) in C_2H_5OH . 2: Orthophenylenediaminuranyl (XVII) in C_2H_5OH . 3: Dasselbe (XVII) in $CHCl_3$. 4: Dasselbe (XVII) in Pyridin. 5: Dasselbe (XVII) berechnet. XVII: Orthophenylenediaminuranyl.

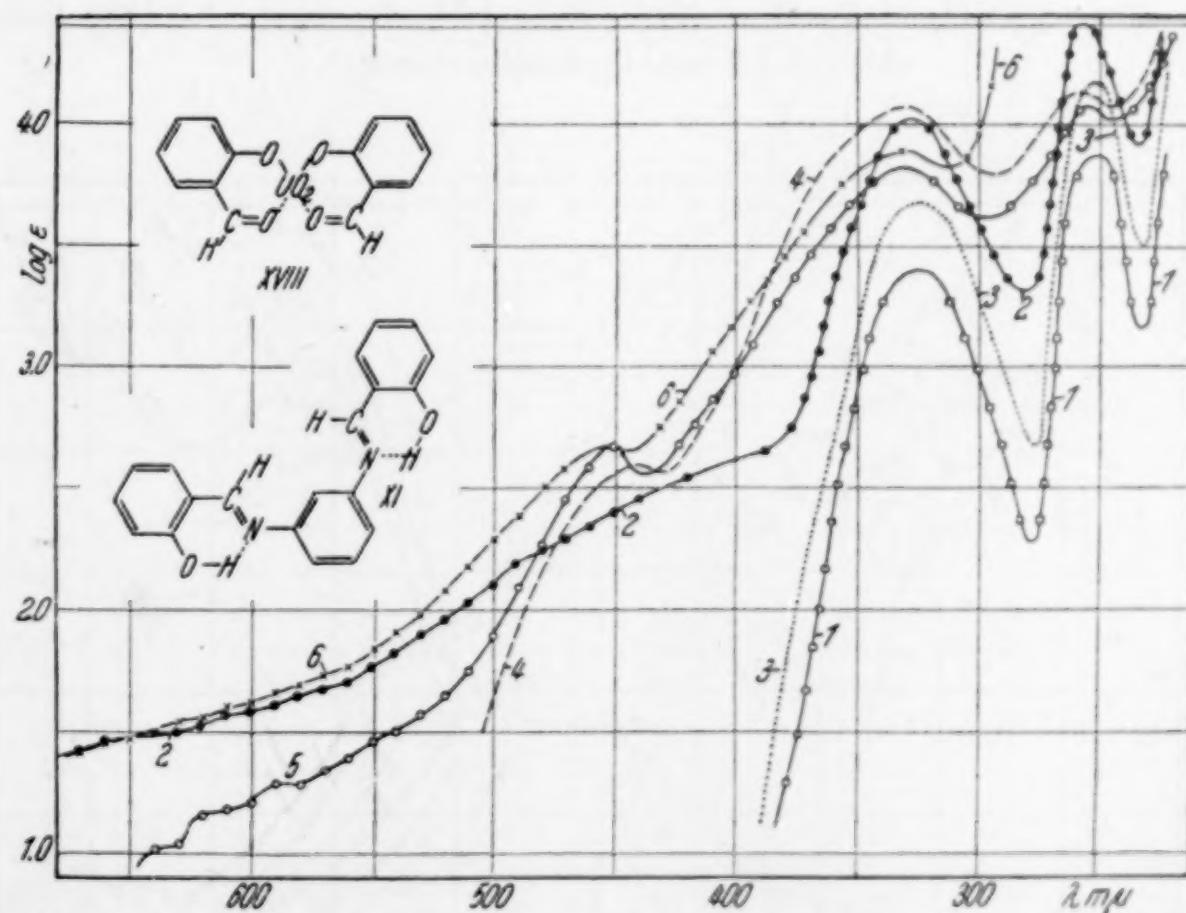


Abb. 4. Salicylaldehydурanyl. 1: Salicylaldehyd (IV) in C_2H_5OH . 2: Salicylaldehydурanyl (XVIII) in C_2H_5OH . 3: Dasselbe (XVIII) berechnet. 4: Salicylaldehydmetaphenylendiimin (XI) in C_2H_5OH . 5: Salicylaldehydmeta-phenylendiiminuranyl (XXVI) in C_2H_5OH . 6: Dasselbe (XXVI) in Pyridin. XVIII: Salicylaldehydурanyl. XI: Salicylaldehydmetaphenylendiimin.

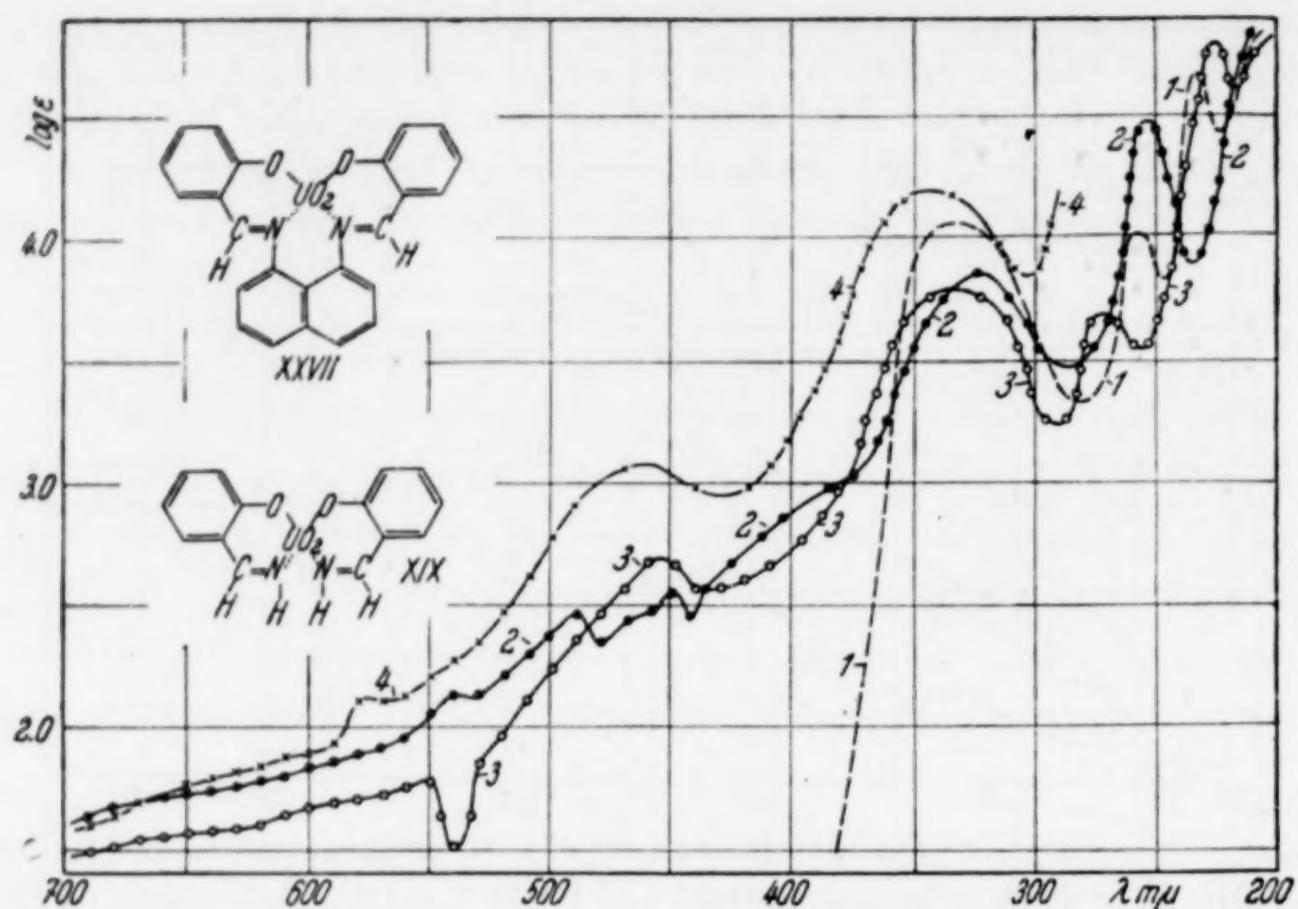


Abb. 5. Salicylaldehyd-1,8-naphthylendiiminuranyl. 1: Salicylaldehyd-1,8-naphthylendiimin (XII) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 2: Salicylaldiminuranyl (XIX) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 3: Salicylaldehyd-1,8-naphthylendiiminuranyl (XXVII) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 4: Dasselbe (XXVII) in Pyridin. XIX: Salicylaldiminuranyl. XXVII: Salicylaldehyd-1,8-naphthylendiiminuranyl.

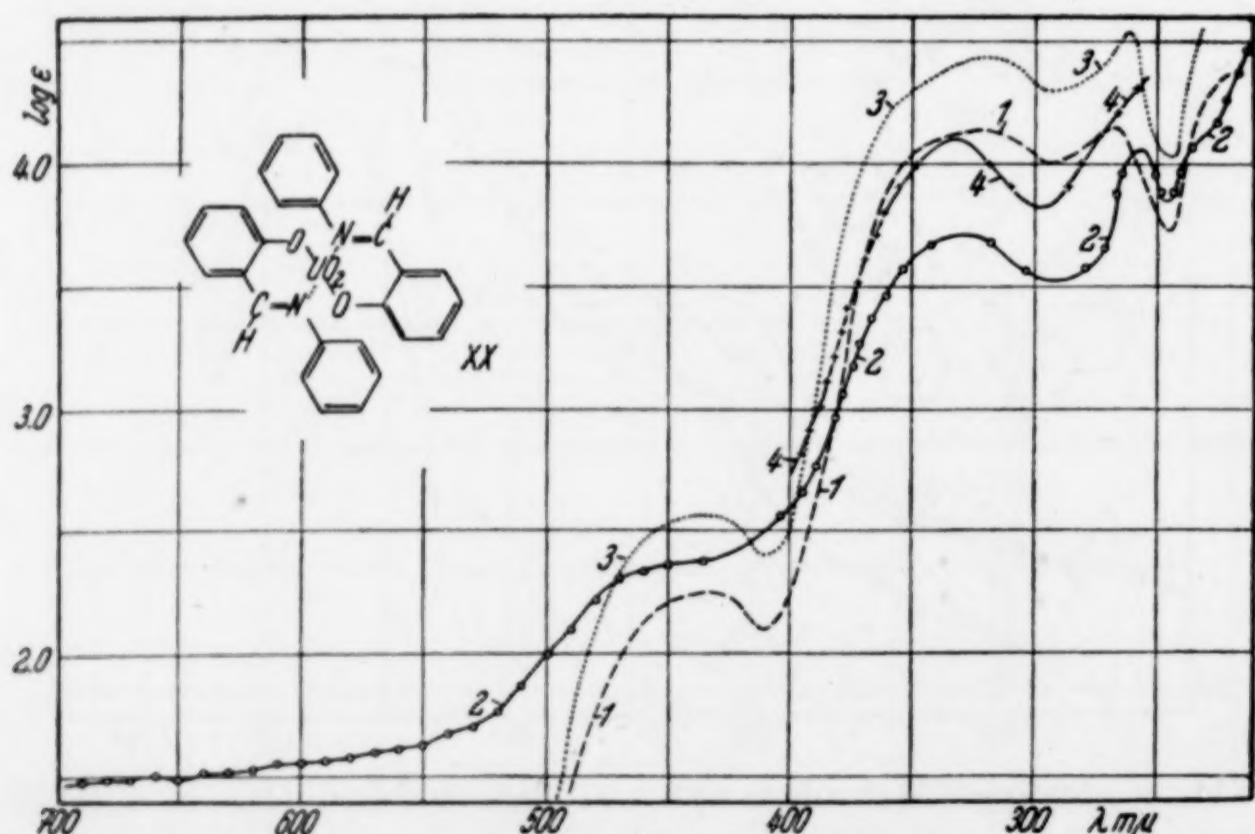


Abb. 6. 2-Oxybenzalanilinuranyl. 1: 2-Oxybenzalanilin (V) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 2: 2-Oxybenzalanilinuranyl (XX) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 3: Dasselbe (XX) berechnet. 4: Dasselbe (XX) in CHCl_3 . XX: 2-Oxybenzalanilinuranyl.

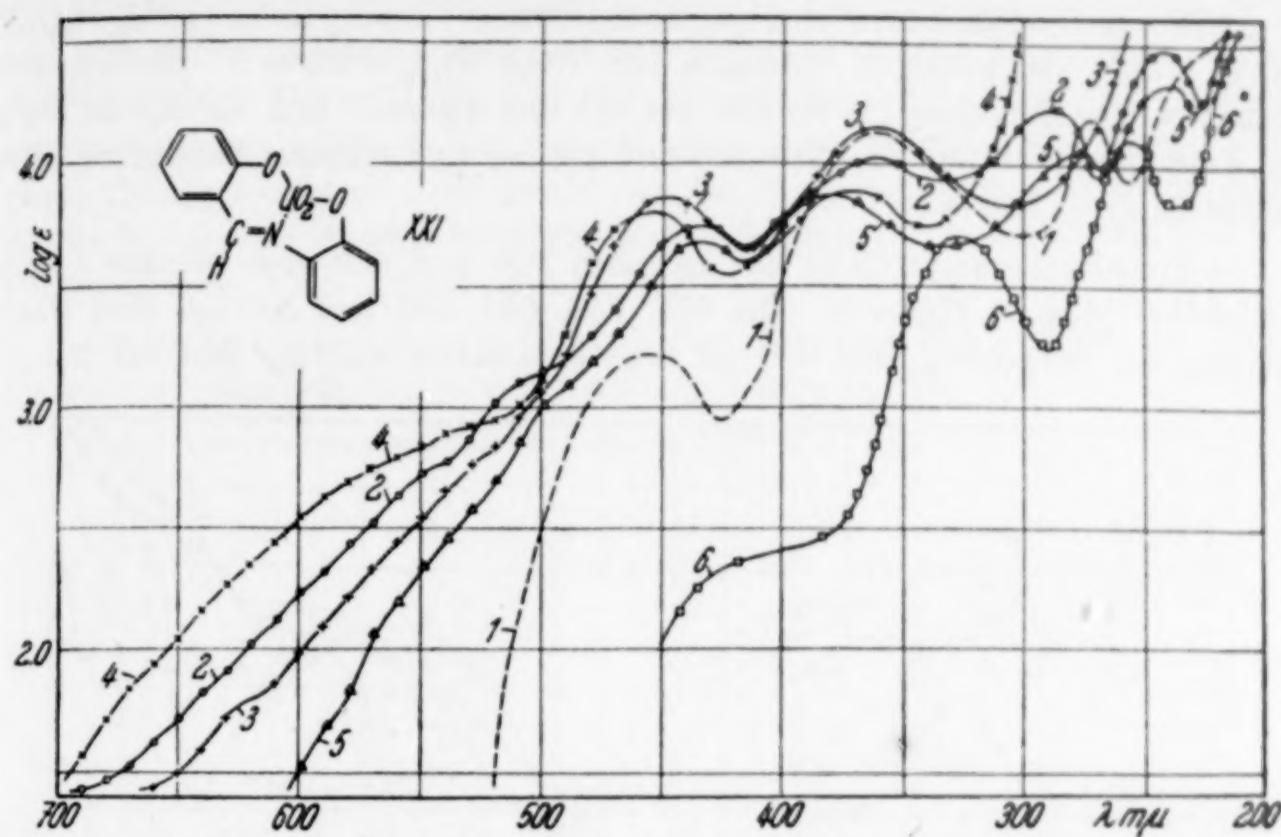


Abb. 7. 2-Oxybenzal-2'-oxyanilinuranyl. 1: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilin (VI) in C_2H_5OH . 2: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilinuranyl (XXI) in C_2H_5OH . 3: Dasselbe (XXI) in $CHCl_3$. 4: Dasselbe (XXI) in Pyridin. 5: Dasselbe (XXI) in alkoholischen H_4NOH . 6: Dasselbe (XXI) in alkoholischen HCl . XXI: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilinuranyl.

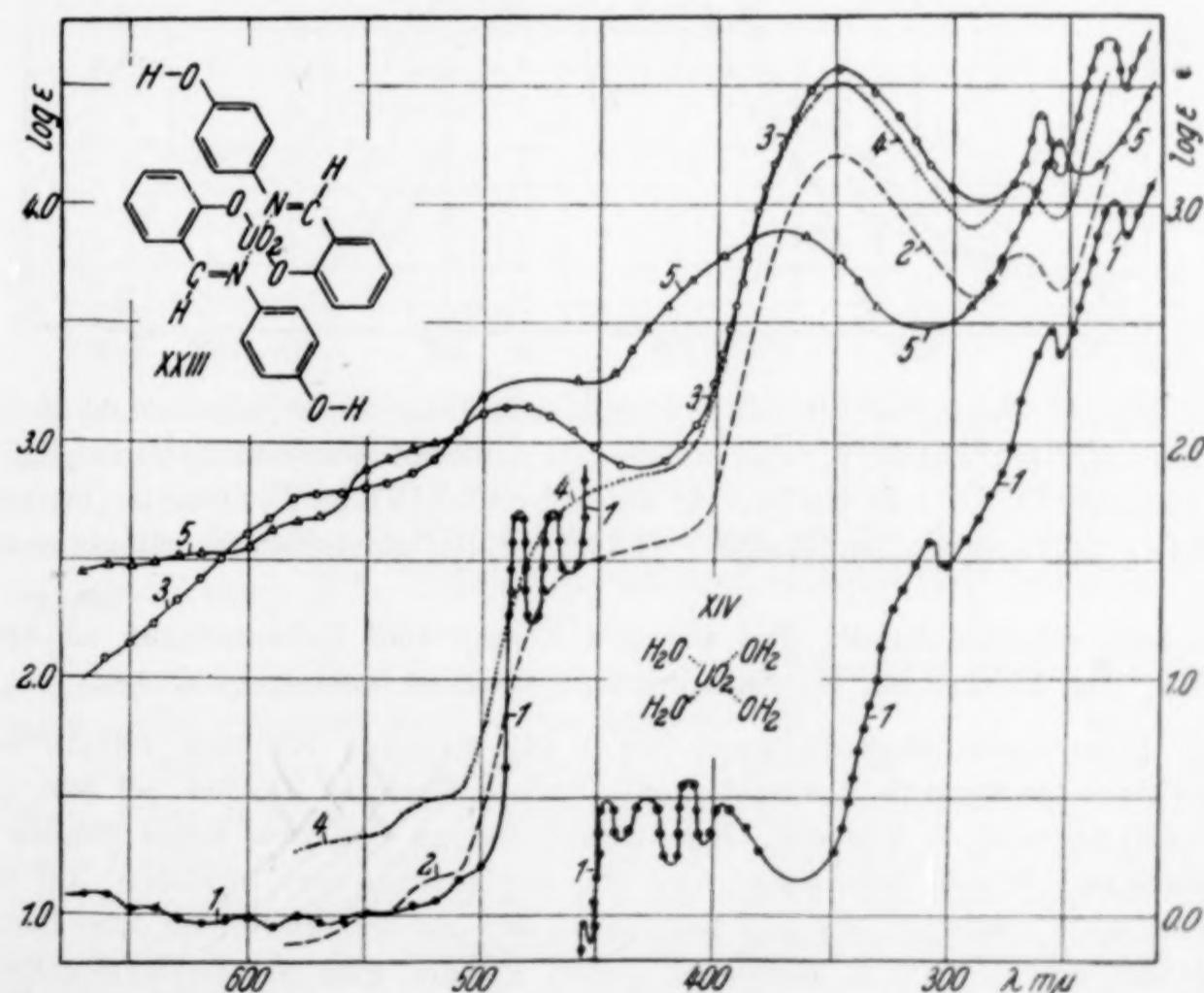


Abb. 8. 2-Oxybenzal-4'-oxyanilinuranyl. 1: Uranylperchlorat (XIV) in H_2O ($\log \epsilon$ rechts). 2: 2-Oxybenzal-4'-oxyanilin (VIII) in C_2H_5OH . 3: 2-Oxybenzal-4'-oxyanilinuranyl (XXIII) in C_2H_5OH . 4: Dasselbe (XXIII) berechnet. 5: Dasselbe (XXIII) in alkoholischen $NaOH$. XIV: Uranylperchlorat. XXIII: 2-Oxybenzal-4'-oxyanilinuranyl.

Die Extinktionskurve des aquotisierten Uranylions $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (XIV) wurde aus wäßrigen Lösungen von $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ erhalten¹⁾. Sie hat zwei niedrigere zusammengesetzte Banden bei 425 und 470 m μ . Von 350 m μ an steigt die Extinktion stark an. Bei 310, 260 und 235 m μ sind schmale Banden zu beobachten (Abb. 8, Kurve 1).

Glykokolluranyl (XV) hat zwischen 700 und 500 eine beinahe gleiche Extinktion (Abb. 1, Kurve 3). Bei 675, 650, 610, 580 und 540 m μ sind flache Maxima zu beobachten. Bei 430 m μ liegt eine breite niedrige und bei 275 m μ

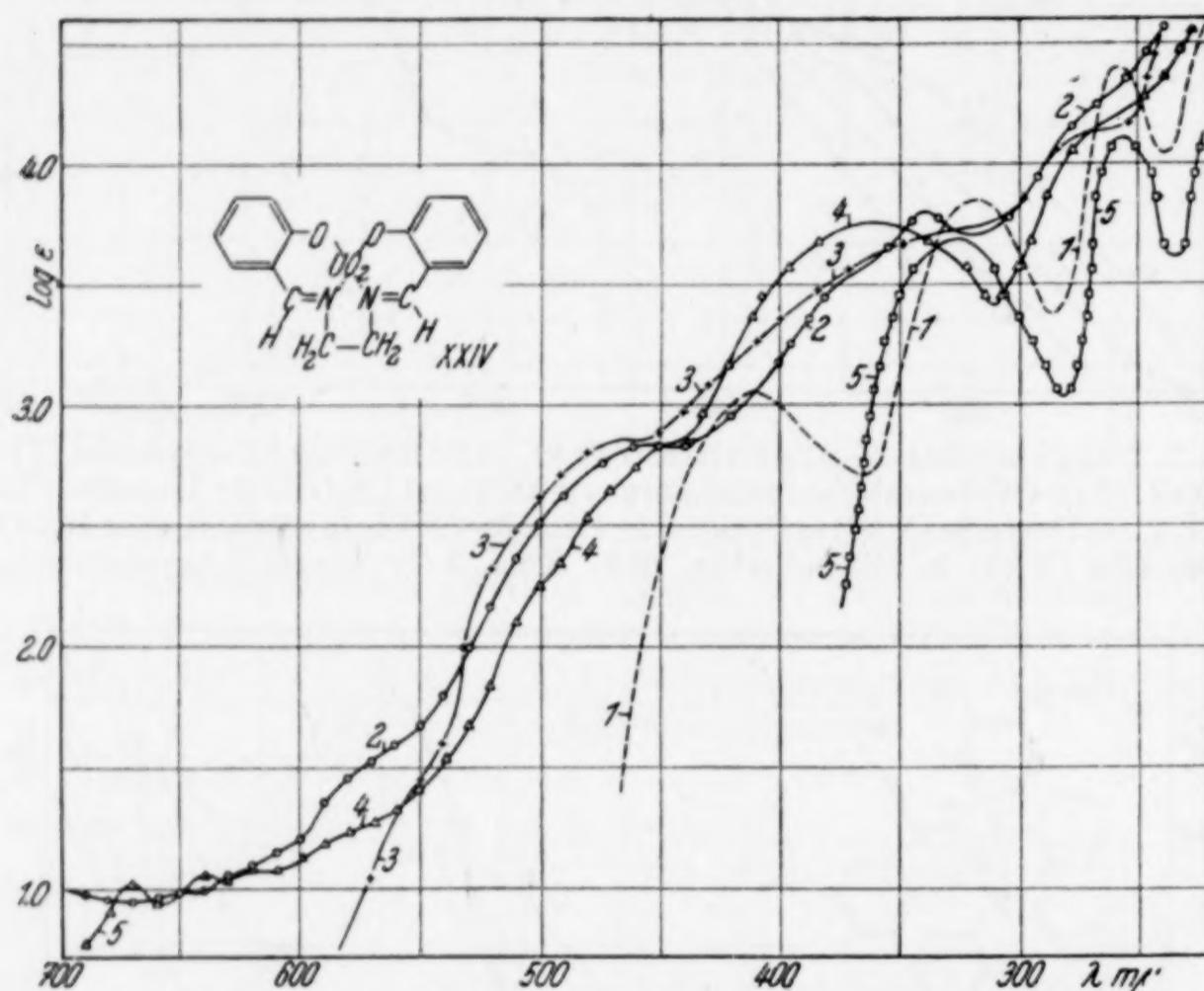


Abb. 9. Salicylaldehydäthylendiiminuranyl. 1: Salicylaldehydäthylendiimin (IX) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 2: Salicylaldehydäthylendiiminuranyl (XXIV) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 3: Dasselbe (XXIV) in CHCl_3 . 4: Dasselbe (XXIV) in Pyridin. 5: Dasselbe (XXIV) in alkoholischen NaOH. XXIV: Salicylaldehydäthylendiiminuranyl.

eine hohe schmale Bande. Bei 465 und 325 m μ sind Nebenmaxima zu beobachten. Bei 230 m μ hat die Extinktionskurve ihren aufsteigenden Ast.

Orthoaminophenoluranyl (XVI) hat zwischen 700 und 500 m μ eine allmählich zunehmende Extinktion mit drei verflachten Banden bei 620, 560 und 520 m μ (Abb. 2, Kurve 2). Bei 440 und 380 m μ sind zwei breite Banden zu beobachten. Durch Chloroform wird die Extinktionskurve zwischen 700 und 500 m μ stark erniedrigt, die zwei Banden bei 440 und 380 m μ werden ohne Lageänderung erhöht (Abb. 2, Kurve 3). Durch Pyridin wird die Extinktionskurve zwischen 700 und 400 m μ ohne Strukturänderung erhöht (Abb. 2, Kurve 4).

¹⁾ Die Struktur der Extinktionskurven des Uranylions und der Uranylkomplexe wird in einem späteren Beitrag behandelt.

Orthophenylendiaminuranyl (XVII) hat zwischen 700 und 500 m μ eine allmählich zunehmende Extinktion mit zwei kleinen Maxima bei 680 und 590 m μ (Abb. 3, Kurve 2). Bei 430 bzw. 290 und 245 m μ sind eine breite niedrigere und zwei schmale höhere Banden zu beobachten. Durch Chloroform wird die ganze Extinktionskurve stark erhöht und die Bande bei 245 m μ verwischt (Abb. 3, Kurve 3). Durch Pyridin wird die Extinktionskurve im Sichtbaren stark, im Ultraviolett schwach erhöht (Abb. 3, Kurve 4).

Salicylaldehyduranyl (XVIII) hat zwischen 700 und 400 m μ eine allmählich zunehmende Extinktion (Abb. 4, Kurve 2). Bei 330 und 255 m μ sind

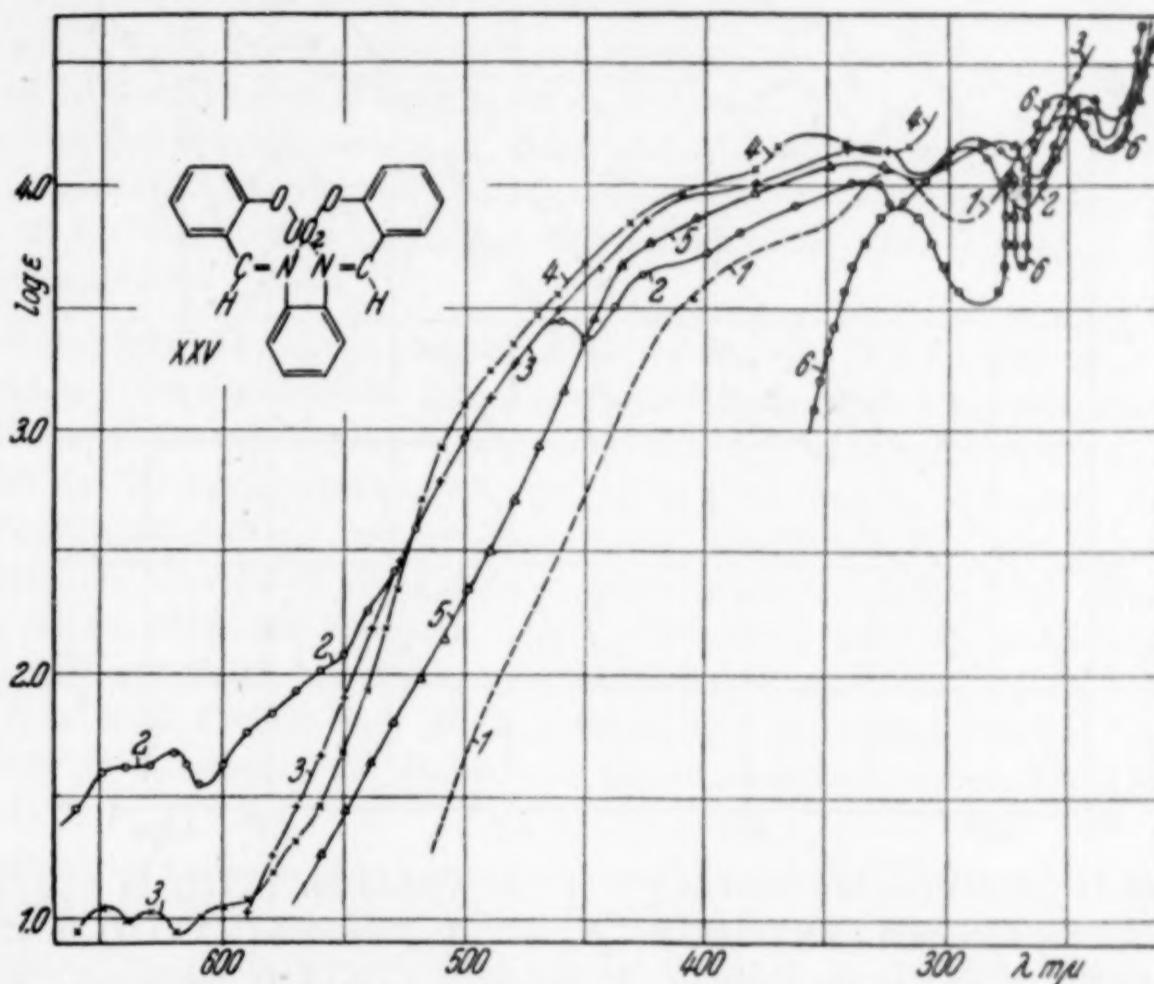


Abb. 10. Salicylaldehydorthophenylendiiminuranyl. 1: Salicylaldehydorthophenylendiimin (X) in C₂H₅OH. 2: Salicylaldehydorthophenylendiiminuranyl (XXV) in C₂H₅OH. 3: Dasselbe in CHCl₃. 4: Dasselbe (XXV) in Pyridin. 5: Dasselbe (XXV) in alkoholischen NaOH. 6: Dasselbe (XXV) in alkoholischen HCl. XXV: Salicylaldehydorthophenylendiiminuranyl.

zwei schmale hohe Banden zu beobachten. In Chloroform ist der Komplex unlöslich. Durch Pyridin wird er langsam zersetzt.

Die Extinktionskurve von Salicylaldiminuranyl (XIX) steigt zwischen 700 und 380 m μ allmählich an (Abb. 5, Kurve 2). Bei 540, 490 und 450 m μ sind kleine Maxima zu beobachten. Bei 325 und 255 m μ liegt eine niedrigere breite und eine höhere schmale Bande. Bei 220 m μ hat die Extinktionskurve einen aufsteigenden Ast. In Chloroform ist die Verbindung unlöslich, durch Pyridin wird sie zersetzt.

2-Oxybenzalalanilinuranyl (XX) hat zwischen 700 und 500 m μ eine beinahe gleiche Extinktion (Abb. 6, Kurve 2). Bei 450 m μ ist eine niedrigere verwischte, bei 330 bzw. 265 m μ sind eine breite bzw. eine schmale Bande zu

beobachten. Durch Chloroform wird die Bande bei $330\text{ m}\mu$ ohne Lagenaänderung erhöht (Abb. 6, Kurve 4). Wegen der schwachen Löslichkeit des Komplexes in Chloroform konnte die Extinktionskurve im Sichtbaren nicht ausgemessen werden. In Pyridin erhält man eine trübe Lösung, deren Extinktionskurve nicht aufgenommen werden konnte.

2-Oxybenzal-2'-oxyanilinuranyl (XXI) hat zwischen 700 und $200\text{ m}\mu$ eine zunehmende Extinktion (Abb. 7, Kurve 2). Bei 430 , 360 , 290 und $240\text{ m}\mu$

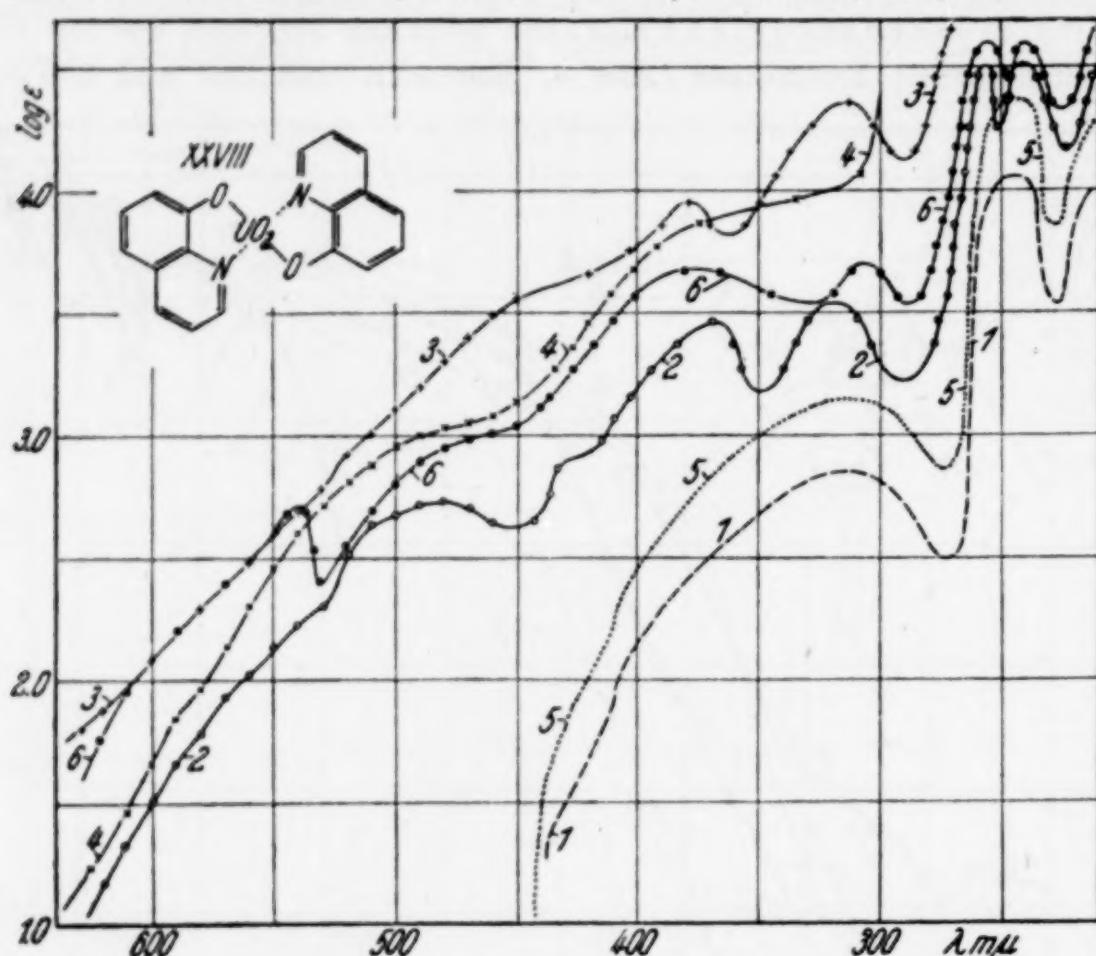


Abb. 11. 8-Oxychinolinuranyl. 1: 8-Oxychinolin (XIII) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 2: 8-Oxychinolinuranyl (XXVIII) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 3: Dasselbe (XXVIII) in CHCl_3 . 4: Dasselbe (XXVIII) in Pyridin. 5: Dasselbe (XXVIII) berechnet. 6: Die Additionsverbindung (XXVIIIa) in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. XXVIII: 8-Oxychinolinuranyl.

sind vier scharfe, bei $510\text{ m}\mu$ eine verschw. Bande zu beobachten. Der aufsteigende Ast liegt bei $210\text{ m}\mu$. Durch Chloroform werden die Banden bei 430 und $360\text{ m}\mu$ verschärft, erhöht und etwas nach langen Wellen verschoben (Abb. 7, Kurve 3). Die Bande bei $290\text{ m}\mu$ verschwindet vollständig. In Pyridin erhält man eine ähnlich strukturierte Extinktionskurve (Abb. 7, Kurve 4). Durch $0,050$ mol.- H_4NOH wird die Extinktionskurve ohne Strukturänderung etwas erniedrigt (Abb. 7, Kurve 5). Durch $0,0010$ mol.- HCl wird der Komplex zerstellt. Man erhält die gleiche Extinktionskurve wie bei der sauren Lösung von V. (Abb. 7, Kurve 6).

2-Oxybenzal-3'-oxyanilin (XXII) hat bei 520 und $470\text{ m}\mu$ zwei niedrige, bei $335\text{ m}\mu$ eine breite und bei $360\text{ m}\mu$ eine schmale Bande (Abb. 1, Kurve 4). Der aufsteigende Ast liegt bei $230\text{ m}\mu$ mit einer schwachen Bande bei $220\text{ m}\mu$. In Chloroform ist die Verbindung unlöslich. Die Farbe der Lösung in Pyridin ändert sich mit der Zeit. So konnte ihre Extinktionskurve nur ungenau ausgemessen werden (Abb. 1, Kurve 6).

2-Oxybenzal-4'-oxyanilinuranyl (XXIII) hat bei 580 und 480 m μ zwei breite niedrige verwischte Banden (Abb. 8, Kurve 3). Bei 350 m μ ist eine breite, bei 250 und 235 m μ sind zwei schmale Banden zu beobachten. Der aufsteigende Ast liegt bei 210 m μ . Durch 0,0050 mol.-NaOH wird die erste Bande etwas erhöht, die zweite stark erniedrigt (Abb. 8, Kurve 5). Die Bande bei 235 m μ verschwindet vollständig. Die Farbe der Lösung in Pyridin ändert sich mit der Zeit.

Die Extinktionskurve von **Salicylaldehydäthylendiiminuranyl** (XXIV) steigt zwischen 700 und 200 m μ an (Abb. 9, Kurve 2). Bei 575, 458, 375 und 265 m μ sind unscharfe Banden zu beobachten. Durch Chloroform wird die Extinktionskurve zwischen 700 und 600 m μ stark erniedrigt (Abb. 9, Kurve 3). Die übrigen Teile der Extinktionskurve werden ohne Strukturänderung etwas erniedrigt. Durch 0,0050 mol.-HCl wird der Komplex zersetzt. Man erhält die gleiche Extinktionskurve, welche IV in salzsaurer Lösung ergibt (Abb. 9, Kurve 4). Durch 0,0050 mol.-NaOH wird die Struktur der Extinktionskurve geändert, indem bei 670 und 640 m μ zwei kleine und bei 360 m μ eine breite Bande erscheint (Abb. 9, Kurve 5).

Salicylaldehydorthophenylendiiminuranyl (XXV) hat eine nach Ultraviolet stark zunehmende Extinktion mit Bandenmaxima bei 645, 620, 460, 330, 290 und 245 m μ (Abb. 10, Kurve 2). Durch 0,0050 mol.-NaOH wird die Struktur der Extinktionskurve verändert (Abb. 10, Kurve 5), indem die Banden bei 645, 610 und 460 m μ verschwinden. Durch 0,0050 mol.-HCl wird der Komplex zersetzt. Man erhält die gleiche Extinktionskurve, welche X in salzsaurer Lösung ergibt (Abb. 10, Kurve 6). Durch Chloroform wird die Extinktion bis 460 m μ stark erniedrigt, bei größeren Wellenlängen dagegen etwas erhöht (Abb. 10, Kurve 3). Durch Pyridin wird die Extinktionskurve zwischen 700 und 520 m μ erniedrigt, sonst erhöht; die Bande bei 460 m μ erscheint verwischt (Abb. 10, Kurve 4).

Salicylaldehydmetaphenylendiiminuranyl (XXVI) hat drei Banden bei 450, 330 und 260 m μ (Abb. 4, Kurve 5). Durch Pyridin wird die Extinktionskurve ohne wesentliche Strukturänderung erhöht (Abb. 4, Kurve 6). In Chloroform ist der Komplex unlöslich.

Salicylaldehyd-1,8-naphthylendiiminuranyl (XXVII) hat zwischen 700 und 520 m μ eine fast gleichbleibende Extinktion mit einem Minimum bei 540 m μ (Abb. 5, Kurve 3). Von 520 m μ an steigt die Extinktion stark an. Bei 455, 330, 270 und 225 m μ sind scharfe Banden zu beobachten. Durch Pyridin wird die Struktur der Extinktionskurve verändert (Abb. 5, Kurve 4). Bei 540 m μ verschwindet das Minimum und bei 580 m μ erscheint eine kleine Bande.

8-Oxychinolinuranyl (XXVIII) hat eine schmale scharfe Bande bei 540 und drei breite bei 480, 380 und 305 m μ , weiterhin eine Doppelbande bei 455 und 305 m μ (Abb. 11, Kurve 2). Die Additionsverbindung mit einer Molekel 8-Oxychinolin hat eine ähnlich strukturierte Extinktionskurve (Abb. 11, Kurve 6). Die Bande bei 540 m μ fehlt jedoch vollständig. Durch Chloroform wird die Extinktionskurve erhöht (Abb. 11, Kurve 3).

Die Extinktionskurve von **Äthylendiaminperchlorat** konnte wegen der geringen Löslichkeit noch nicht aufgenommen werden.

Zur Konstitution der Komplexe

Da die Struktur des Uranylions einwandfrei noch nicht aufgeklärt ist¹⁾, so nehmen wir eine lineare Anordnung der drei Atome an. Mit dieser Form können nämlich die Strukturfragen der untersuchten Komplexe leichter verbildlicht werden. Durch die zwei Sauerstoffatome werden zwei Koordinationsplätze des U^{6+} -Ions in trans-Stellung besetzt. So hat das UO_2^{2+} -Ion in einer Ebene noch vier Koordinationsstellen frei. Infolgedessen werden die vier Wassermoleküle des hydratisierten Uranylions in einer Ebene angeordnet.

Die Konstitution der Komplexe XXIV—XXVI wurde von PFEIFFER²⁾ festgestellt. Nach PFEIFFER ist XXVI in gelöstem Zustande dimer, die übrigen Komplexe dagegen sind monomer. Die Liganden sind in einer Ebene angeordnet. In analoger Weise dürfte auch bei den Komplexen XVI—XXIII bzw. XXVII und XXVIII die Anordnung der Liganden eben sein. Nach FRERE³⁾ addiert XXVIII eine Molekel 8-Oxychinolin, die bei 200° C abdissoziiert. Die Additionsverbindung ist dunkelrot, XXVIII dagegen olivgrün.

Zum Mechanismus der Lichtabsorption

Bei den Komplexen XV, XVI und XVIII—XXVIII unterscheidet man Haupt- und Nebenvalenzbindungen. Bei XIV und XVII kommen nur Nebenvalenzbindungen vor. Geht die Hauptvalenzbindung in eine Atombindung über, so geben die Sauerstoffatome die Bindungselektronen. Bei einer Nebenvalenzbindung werden bei diesem Übergang die Elektronen von den Stickstoffatomen (XV—XVII und XIX—XXVIII) bzw. den Sauerstoffatomen (XVIII) geliefert. In dem Uranylion werden Atombindungen mit den Elektronen des Sauerstoffatoms gebildet. Die wahrscheinliche Anordnung der koordinativen Bindungselektronen ist $6d^2 7s^2 7p^4$.

¹⁾ Die Zahl der Banden des Ultrarot- und des Ramanspektrums spricht für die gewinkelte, die Kristallstruktur und die Bandenanordnung des Fluoreszenz- und Absorptionsspektrums bekräftigen dagegen die lineare Anordnung der drei Atome des Uranylions. Vgl. G. K. KONN u. C. A. WAU, Trans. Faraday Soc. **34** (1938), 1483. — N. F. MOERMANN u. H. H. KRAAK, Rec. Trav. chim. Pays-Bae **58** (1939), 34.

²⁾ P. PFEIFFER u. Mitarbeiter, J. prakt. Chem. **149** (1937), 217. Kürzlich haben J. LIFSHITZ u. K. M. DIJKEMA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60** (1941), 58, wegen der Strukturformeln von PFEIFFER Bedenken geäußert. Diese Einwände können wir aber für unsere Betrachtungen unberücksichtigt lassen.

³⁾ F. J. FRERE, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933), 4362.

Die gemessene Extinktionskurve der $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen (Abb. 8, Kurve 1) gehört dem vollständig hydratisierten $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Ion an. Sie baut sich auf der Lichtabsorption der $6p^6$ -Elektronen des Uranions und der $6d^4$ -Bindungselektronen auf. Es ist wahrscheinlich, daß bei dem hydratisierten Uranylion die Ion-Dipolbindung der chemischen Hydratation in eine Atombindung übergeht. So hat man auch hier mit der Lichtabsorption der koordinativen Bindungselektronen $6d^2$, $7s^2$ und $7p^4$ zu rechnen. Wegen ihrer Schwingungsstruktur werden die Banden bei 425 und $470 \text{ m}\mu$ den Übergängen der Bindungselektronen $6d^4$ des Uranylions zukommen.

Die Lichtabsorption von XIV und XVI setzt sich zusammen aus der Eigenabsorption des Uranylions ($6p^6$ und $6d^4$) und der der koordinativen Bindungselektronen ($6d^2$, $7s^2$ und $7p^4$). Man kann aber einstweilen nicht angeben, welche Banden den Anregungen der Elektronen des Uranions und der Bindungselektronen zukommen werden. Bei XVI—XXVIII gesellt sich noch dazu die Lichtabsorption der aromatischen Liganden II—XIII. Sie beherrscht die Extinktionskurve der Komplexe XVI—XXVIII und verdeckt die Eigenabsorption des Uranylions vollständig.

Die Komplexbildung erhöht allgemein die Lichtabsorption des Uranylions und der Liganden. Besonders auffallend ist die starke Zunahme der Lichtabsorption im Sichtbaren und an seiner Grenze. Da in diesem Gebiete des Spektrums weder das Uranylion noch die Liganden eine merkliche Absorption haben, bedeutet die Extinktionszunahme das Auftreten von neuen Absorptionsvorgängen, die durch die Betätigung der koordinativen Bindungselektronen in der Lichtabsorption bedingt ist. Bei dem Zentralion nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit zu und die Terme werden möglicherweise aufgespalten. Die mehrfach auftretende nahezu konstante bzw. die allmählich zunehmende Extinktion im Sichtbaren bedeutet eine Verwischung der Schwingungsstruktur der Banden.

Die Extinktion des Uranylions wird in den Absorptionskurven aller untersuchten Komplexe ganz verwischt bzw. verdeckt. Die wenn auch deformierte selektive Absorption der aromatischen Liganden ist bei XVI—XVIII (Abb. 2, 3 und 4, Kurve 2), XX—XXII (Abb. 6, Kurve 2, Abb. 7, Kurve 2, Abb. 1, Kurve 4), XXVI (Abb. 4, Kurve 5) und XXVII (Abb. 5, Kurve 3) gut zu sehen. In den Absorptionskurven von XIX (Abb. 5, Kurve 2), XXIII—XXV (Abb. 8, Kurve 3, Abb. 9, Kurve 2, Abb. 10, Kurve 2) und XXVIII (Abb. 11,

Kurve 2) sind dagegen nur Bruchteile der Extinktionskurven der aromatischen Liganden zu erkennen.

Die Struktur der gemessenen Extinktionskurven weist Unterschiede auf, die mit einer Verschiebung und Intensitätsänderung einer konstanten Anzahl von Banden allein kaum erklärt werden können. Besonders stark ändert sich die Höhe und Struktur der Extinktionskurven an der Grenze des Sichtbaren und in dem nahen Ultravioletten, d. h. in dem Absorptionsgebiet der koordinativen Bindungselektronen bzw. der Elektronen des Uranylions. Wenn auch die Anordnung der Bindungselektronen bei den untersuchten Komplexen eine gleiche ($6d^2, 7s^2, 7p^4$) sein wird, so hängt doch der Mechanismus der Lichtabsorption irgendwie von den Liganden ab.

5. Zur gegenseitigen Beeinflussung der Farbträger im Molekül

Um die durch die Komplexbildung verursachte Änderung der Eigenabsorption des Uranylions und der aromatischen Liganden zu zeigen, wurden die Extinktionskurven von XVI—XVIII, XX, XXII, XXIII und XXVIII nach den Extinktionskurven von XV bzw. III, IV, V, VII, VIII, XI und XII nach der Formel:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + n \varepsilon_2 \quad (1)$$

berechnet¹⁾.

Hier bedeuten ε_1 und ε_2 die molaren Extinktionskoeffizienten von XV bzw. von III, VI, V, VII, VIII, XI und XII, n die Anzahl der Moleküle von III, IV, V, VII, VIII, XI und XIII in den Komplexen.

Wie ersichtlich, weichen die berechneten Extinktionskurven (Abb. 1—3, Kurve 5, Abb. 4 und 6, Kurve 3, Abb. 8, Kurve 4 und Abb. 11, Kurve 6) von den gemessenen (Abb. 1—3, Kurve 2, Abb. 4 und 6, Kurve 3, Abb. 8, Kurve 4, Abb. 11, Kurve 5) besonders im Sichtbaren und im nahen Ultravioletten stark ab. Demnach ist die Extinktion der untersuchten Komplexe keine additive Eigenschaft ihrer Ausgangsstoffe. Ein gleiches Bild erhält man auch bei den übrigen untersuchten Komplexen. Dies Verhalten ist ein Zeichen der starken gegenseitigen Beeinflussung der Lichtabsorption des Uranylions und der Liganden. Die Ursachen können in folgendem gesehen werden:

Bei den Komplexen bilden sich Heteroringe mit 6 bzw. 5 Atomen. Zur Erreichung einer gegenseitigen Berührung der starr gedachten

¹⁾ Vgl. Á. v. KISS, P. CSOKÁN u. G. NYIRI, Z. physik. Chem. Abt. A 190 (1942), 65.

kugelförmigen Atome (Uranion, Stickstoff- und Sauerstoffatom) müssen die Valenzwinkel geändert werden¹⁾. Nach Modellbetrachtungen²⁾ ist bei den Komplexen mit Heteroringen mit 6 Atomen (XVIII—XX, XXII—XXVII) eine schwache, bei denen mit 5 Atomen (XVI, XVII und XXVIII) ist eine starke Änderung der Valenzwinkel nötig. Diese Änderungen hängen auch von den Radien der den Heteroring aufbauenden Atomen ab. Bei dem Komplex XXV ist eine Valenzwinkeländerung auch bei der Äthylengruppe nötig. Bei XXVI kann die dimere Form nur entstehen, wenn der mittlere Benzolring des Moleküls XI verdreht wird.

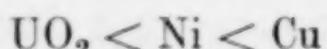
Diese Valenzwinkeländerungen werden die Lichtabsorption der Liganden beeinflussen. Geht die Änderung der Valenzwinkel der der Lichtabsorption symbat, so sollte man bei den Komplexen mit Sechsringen eine schwächere, bei denen mit Fünferringen eine stärkere Änderung der Eigenabsorption der Liganden erwarten. Die stärksten Extinktionsänderungen sollen bei den Komplexen XXI, XXIV—XXVII vorkommen. Weiterhin sollten die Absorptionsänderungen bei den einzelnen Vertretern der erwähnten Komplextypen angenähert gleich sein. Wie jedoch ein Vergleich der Extinktionskurven der Ausgangsstoffe mit denen der Komplexe zeigt, weisen die Absorptionsänderungen der Liganden nicht die erwähnten Gesetzmäßigkeiten auf.

Als Ursache für die Änderung der Absorption muß demnach die Deformation der Atome und die Polarisation der Moleküle angesehen werden. Die Atome der Heteroringe verhalten sich ja nicht wie starre Kugeln; vielmehr werden ihre äußersten Elektronenhüllen je nach der Stärke der Haupt- und Nebenvalenzbindungen in verschiedenem Maße deformiert. Mit dem Grad der Deformation steht die Änderung der Lichtabsorption des Uranylions und der Liganden im Zusammenhange. Wie die gemessenen Extinktionskurven zeigen, ist die Beeinflussung eine gegenseitige. Da weder der Grad der Deformation noch die Stärke der Bindung bekannt sind, kann diese Frage zur Zeit erfolgreich noch nicht verfolgt werden. Daß aber die obigen Ausführungen das Richtige treffen, zeigt die folgende Tatsache:

¹⁾ Á. v. KISS, P. CSOKÁN u. G. NYIRI, Z. physik. Chem. Abt. A 190 (1942), 65.

²⁾ Um Raum zu sparen, werden die Abbildungen nicht wiedergegeben.

Nach PFEIFFER¹⁾ nimmt die Stabilität der Komplexe mit den gleichen Liganden allgemein in der Reihenfolge:



zu. In dem Maße, wie die Stabilität der Komplexe zunimmt, werden nun auch die Banden der Liganden deformiert. Sobald ein reicheres Versuchsmaterial vorliegt, wird diese Frage ausführlicher besprochen werden.

Über den Lösungsmitteleinfluß

Bei der Aufklärung des Lösungsmitteleinflusses werden im allgemeinen die in Normalbenzin erhaltenen Extinktionskurven als Bezugsspektren gewählt. Da die untersuchten Komplexe in diesem Lösungsmittel jedoch durchweg nicht löslich sind, wurden die in Äthylalkohol erhaltenen Extinktionskurven als Bezugsspektren benutzt. Da die untersuchten Uranylkomplexe nur in polaren Lösungsmitteln löslich sind, geht beim Lösen eine Wechselwirkung zwischen den reaktionsfähigen Atomen der Komplexe und den Molekülen des Lösungsmittels vor sich. Ob diese Wirkung nur in einer Dipol-Dipol-Anziehung besteht oder ob die Lösungsmittelmoleküle koordinativ gebunden werden, kann nach den gemessenen Extinktionskurven nicht entschieden werden.

Durch Pyridin werden die Extinktionskurven²⁾ von XVI, XVII, XXI, XXVI und XXVII im Sichtbaren stark erhöht (Abb. 2, 3, 5 und 7, Kurve 4, Abb. 4, Kurve 6). Bei XXV wird die Lichtabsorption im Sichtbaren erniedrigt und im Ultravioletten erhöht (Abb. 10, Kurve 4). Bei XXVIII wird die Struktur der Extinktionskurve geändert (Abb. 11, Kurve 4). Bei XVIII—XX, XXII—XXIV und XXVI ändert sich die Farbe der pyridinischen Lösung mit der Zeit, so daß ihre Extinktionskurven nicht aufgenommen werden konnten. Abb. 1, Kurve 6 zeigt als Beispiel die angenäherte Extinktionskurve von XXII.

Durch Chloroform wird die Extinktionskurve von XVI, XX und XXIV (Abb. 2 und 9, Kurve 3, Abb. 6, Kurve 4) im Sichtbaren erniedrigt und im Ultravioletten erhöht. Bei XVII und XXI (Abb. 3 und 7, Kurve 3) wird die Extinktion in dem ganzen Gebiete des Spektrums erhöht. Bei XXV und XXVIII (Abb. 10 und 11, Kurve 3) wird die Struktur der Extinktionskurve geändert. Wegen der zu

¹⁾ P. PFEIFFER u. Mitarb., J. prakt. Chem. 152 (1939), 93.

²⁾ Wegen der starken Eigenabsorption von Pyridin konnten die Extinktionskurven in pyridinischer Lösung nur bis 300 m μ aufgenommen werden.

geringen Löslichkeit der übrigen Komplexe konnten ihre Extinktionskurven in Chloroform nicht aufgenommen werden. Dies erschwert die Aufklärung des Lösungsmitteleinflusses.

Die beiden Lösungsmittel Pyridin und Chloroform wirken ganz spezifisch¹⁾. Die Verwischung der in Äthylalkohol beobachteten Struktur der Extinktionskurven durch Pyridin weist auf eine starke Wechselwirkung zwischen Pyridin und Gelöstem hin. Es entstehen Komplexe von wechselnder Zusammensetzung. Durch Pyridin werden die im Ultraviolettliegenden Banden der aromatischen Liganden weniger, die der koordinativen Bindung stärker geändert. Es ist wahrscheinlich, daß die Pyridinmoleküle sich an das Zentralion anlagern. In den Fällen, in denen sich die Farbe der pyridinischen Lösung mit der Zeit ändert, wird der Komplex in zur Zeit unbekannter Weise zersetzt.

Nach PFEIFFER²⁾ sind die untersuchten Uranylkomplexe säureempfindlich und in der Kälte laugenbeständig³⁾. Es ist daher nicht überraschend, daß Säurezusatz die Extinktionskurven verändert. Auffällig ist jedoch, daß die Extinktionskurven von XXI, XXIII, XXIV und XXV (Abb. 7, 8, 9 und 10, Kurve 5) durch 0,0050 mol. alkoholische Natronlauge ganz spezifisch verändert werden. Eine einwandfreie Erklärung dafür steht noch aus. Die allmähliche Farbänderung der alkalischen Lösung weist auf eine Zersetzung des Komplexes hin. Daher sind die Uranylkomplexe zur Untersuchung des Laugeneinflusses nicht geeignet. Mit beständigeren Komplexen sind weitere Versuche im Gange.

Zusammenfassung

Es wurden die Extinktionskurven von 15 Uranylkomplexen und ihren Ausgangsstoffen bei Zimmertemperatur zwischen 700 und 200 m μ gemessen. An Hand dieses Versuchsmaterials wurde gezeigt:

Es kann von keiner gemeinsamen Anregung des einheitlich gedachten Elektronensystems der untersuchten Komplexe die Rede sein. Die Lichtabsorption besteht in der lokalisierten Anregung der 6 d-Elektronen des Uranions und der koordinativen Bindungselektronen. Im Falle von aromatischen SCHIFF'schen Basen als Liganden

¹⁾ Wahrscheinlich ist die Wirkung des Äthylalkohols ebenfalls spezifisch. Freilich kann dies ohne die in Normalbenzin gemessenen Extinktionskurven nicht festgestellt werden.

²⁾ P. PFEIFFER, J. prakt. Chem. 149 (1937), 217.

³⁾ Dieses Verhalten weist nach J. LIFSHITZ u. K. M. DIJKEMA, Rec. Trav. chim. Pay-Bas 60 (1941), 581, auf eine unpolare Bindung zwischen Stickstoff- und Zentralatom hin.

gesellt sich noch dazu die Anregung der π -Elektronen der Phenylkerne und der Azomethingruppe.

Die Komplexbildung verändert die Eigenabsorption der Liganden und des Zentralions; die Lichtabsorption der untersuchten Komplexe ist somit keine additive Eigenschaft. Die durch die Komplexbildung verursachte Deformation und Polarisation der aromatischen Moleküle beeinflussen in verwickelter Weise ihre Eigenabsorption. Durch die Komplexbildung wird auch die selektive Absorption des Uranylions ganz spezifisch geändert. Als Ursachen der Extinktionsänderung können die Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit und das Auftreten von neuen Anregungsvorgängen gelten.

Die durch Säurezugabe verursachte Extinktionsänderung beruht auf der Zersetzung der Komplexe. Für die spezifische Laugenwirkung kann einstweilen eine einwandfreie Erklärung noch nicht gegeben werden.

Der ganz spezifische Einfluß der Lösungsmittel Äthylalkohol, Pyridin und Chloroform dürfte bedingt sein durch die Wirkung der Kraftfelder der Dipole des Lösungsmittels auf das ganze Molekül sowie durch eine Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an bestimmten Stellen des Komplexes, wodurch die Anregungsenergie der koordinativen Bindungselektronen geändert wird.

Szeged, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1942.

Studien am System $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ I

Von HEINRICH MENZEL und SIEGFRIED SLIWINSKI¹⁾

Mit 9 Abbildungen im Text

Einzelne Gläser aus dem Dreistoffsysteem $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ sind schon länger bekannt, so das „Lindemannglas“²⁾ für Fenster an Röntgenröhren oder für Füllrörchen bei Gitteraufnahmen nach der Pulvermethode. Ihre gute Durchlässigkeit für kurzwelliges Licht und für Röntgenstrahlung verdanken solche Gläser der niedrigen Ordnungszahl der in ihnen enthaltenen Elemente. Mit diesem Vorzug verbindet das Lindemannglas den Nachteil, daß es von Atmosphärilien chemisch stark angegriffen wird und hiergegen gegebenenfalls durch einen Lacküberzug geschützt werden muß.

Ein verbessertes „Lindemannglas“ ist von A. SCHLEEDE und M. WELLMANN³⁾ für Pulverrörchen zur Aufnahme luftempfindlicher Substanzen mit langwelliger Röntgenstrahlung dargestellt und durch D. R. P. 537633 Kl. 32b geschützt worden. Seine Zusammensetzung wird angegeben zu 13,6% Li_2O , 4,4% BeO , 82,0% B_2O_3 bzw. der Gemengesatz zu 4,3 Teilen Li_2CO_3 , 1,4 Teilen BeCO_3 (!) und 18,5 Teilen H_3BO_3 . Zum Unterschied vom früheren Lindemannglas soll es weder bei der Verarbeitung vor der Lampe unmittelbar zur Entglasung neigen, noch hygroskopisch sein und daher keines schützenden Überzuges bedürfen. Nähere Mitteilungen über Herstellung und Bearbeitung dieses Glases, endlich Meßergebnisse an seiner Durchlässigkeit im ultravioletten Gebiet haben W. ZIEGLER und M. WELLMANN⁴⁾ erbracht. Die Einführung von Kali oder Natron zwecks Einsparung des Lithiumoxydes bildet den Gegenstand einer Zusatzanmeldung zum genannten Patent. Nähere Meßdaten hinsichtlich der Durchlässigkeit des neuen Glases für Röntgenlicht werden nirgends verzeichnet. Auch ist die genaue Zusammensetzung den Angaben von SCHLEEDE, WELLMANN und ZIEGLER (l. c.) nicht ohne weiteres zu entnehmen, da keine Analyse des Glases, sondern lediglich die Zusammensetzung des Gemenges verzeichnet wird, und unter dieser als Bestandteil „Berylliumcarbonat“, ungeachtet dessen, daß es ein eigentliches normales

¹⁾ Diplomarbeit Dresden, W.-S. 1940/41.

²⁾ A. F. LINDEMANN, D. R. P. 223654 Kl. 21g; C. F. u. C. A. LINDEMANN, Z. Röntgenkunde **13** (1911), 141; vgl. auch Glastechn. Ber. **6** (1928/29), 312.

³⁾ A. SCHLEEDE u. M. WELLMANN, Z. Kryst., Abt. A **83** (1932), 148.

⁴⁾ W. ZIEGLER u. M. WELLMANN, Z. techn. Phys. **14** (1933), 288.

Be-Carbonat BeCO_3 nicht gibt und daß das sogenannte Berylliumcarbonat des Präparatenhandels vielmehr ein basisches Carbonat unbestimmter und wechselnder Zusammensetzung ist. Näheres hierüber ist in der von H. MENZEL angeregten Dissertation FRANZ FISCHER¹⁾ (1933) ausgeführt, vgl. auch G. VENTURELLO²⁾.

Ebensowenig sind aus den Arbeiten von S. HERTZRÜCKEN³⁾ und Mitarbeitern genaue Zusammensetzungen der dort untersuchten $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläser „Getan“ zu erkennen. Analysen der Gläser fehlen, den Ansätzen wird wiederum ein „Berylliumcarbonat“ zugrunde gelegt, und auch abgesehen von der irrtümlichen Bewertung dieser benutzten Handelsware muß beim Erschmelzen solcher Gläser — zumal im Laboratoriumsmaßstab — durch unterschiedliche Verluste an den einzelnen Komponenten mit unvermeidlichen Verschiebungen in der Zusammensetzung gerechnet werden. Von der vorgefaßten und unerwiesenen Anschauung ausgehend, daß zur Haltbarkeit der Gläser deren einfacher stöchiometrischer Aufbau aus definierten binären Verbindungen in ganzzahligen Molverhältnissen, so etwa mit 1, 2, 3 oder $4\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ auf $1\text{BeB}_4\text{O}_7$, und ähnlich erforderlich sei, hat HERTZRÜCKEN 5 Gläser solcher Zusammensetzung dargestellt, deren Zutreffen jedoch dahingestellt bleiben muß, und an ihnen Absorptionsmessungen für UV- und insbesondere für Röntgenstrahlung vorgenommen.

Dies war der Kenntnisstand über $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläser, als wir (1939) unsere Studien an diesem ternären System begannen, die durch Kriegsumstände mehrfach unterbrochen und in ihrer Veröffentlichung verzögert wurden. Eine systematische und umfassende Untersuchung dieses Glassystems, insbesondere — als erste Orientierung — eine Abgrenzung des „Glasgebietes“ innerhalb des Dreistoffsystems, weiterhin eine planmäßige Darstellung verschiedenster Gläser definierter Zusammensetzung sowie deren vergleichende chemische und physikalische Kennzeichnung nach Korrosionsbeständigkeit, Dichte, Brechungsindex, Durchlässigkeit für Röntgenstrahlung usw. standen noch aus und wurden von uns in Angriff genommen.

Nach Abschluß unserer Versuche wurden die Untersuchungen eines russischen Autors, L. MASELEW⁴⁾, am gleichen Gegenstand bekannt, die sich mit den unsrigen teilweise überschneiden, teils aber in anderer Richtung verlaufen und verschiedentlich zu abweichenden Ergebnissen führen, so daß eine kurze Mitteilung unserer Befunde zur Aufklärung dieses erst wenig erforschten Glassystems geboten erscheint.

¹⁾ F. FISCHER, Über Carbonate des Berylliums, Diss. Dresden 1933.

²⁾ G. VENTURELLO, Gazz. chim. ital. 69 (1939), 73.

³⁾ S. HERTZRÜCKEN u. K. TANTSCHAKIVSKY, J. du Cycle de Phys. et de Chimie 1, Nr. 4 (1933); S. HERTZRÜCKEN, Techn. Physics U.S.S.R. 3 (1936), 336; J. techn. Phys. 6 (1936), 931.

⁴⁾ L. J. MASELEW, J. chim. appl. (russ.) 13 (1940), 1288.

I. Die Herstellung der Schmelzen und Glasproben

Alle Gläser wurden mit Vorbedacht aus den reinsten verfügbaren Rohstoffen erschmolzen:

Lithiumcarbonat, puriss. Kahlbaum, enth. 99,30% Li₂CO₃ = 40,16% Li₂O.

Berylliumhydroxyd, puriss. Merck, je nach Vorbehandlung mit 56,89% bzw. 55,38% BeO.

Borsäure, p. a. Merck, Reingehalt 100,0%, entspr. 56,31% B₂O₃.

Die nach dem Versuchsplan (vgl. unten) ausgewählten Gläser von der allgemeinen Zusammensetzung a Prozent Li₂O, b Prozent BeO und c Prozent B₂O₃ erforderten nach Maßgabe der vorgenannten Oxydgehalte der Rohstoffe die Herstellung der Gemenge im Verhältnis: a · 2,491 Teile Li-Carbonat : b · 1,756 [bzw. b · 1,806] Teile Be-Hydroxyd : c · 1,776 Teile Borsäure, wobei die Absolutmenge Borsäure je Ansatz auf etwa 35—40 g gehalten wurde.

Die Gemeneteile wurden in feinstgepulverter Form in vorstehender Reihenfolge in einem großen Porzellanmörser auf das innigste verrieben, sodann in einem großen Platintiegel oder einer mittleren Platinschale zum Entwässern u. Vorsintern im SIMON-MÜLLER-Ofen ganz allmählich auf etwa 900° erhitzt, wobei die flüchtigen Bestandteile (CO₂, H₂O) ohne größere Verstäubungsverluste entweichen konnten und die Ansätze zum Teil schon niederschmolzen, endlich in einem geeigneten Gebläseofen bei 1180—1200° unter häufigem Durchrühren mittels Platinspatel klargeschmolzen und geläutert. Teilweise wurden auch die Glasflüsse bei 1200° im Pt-bewickelten Tiegelofen (SIEBERT, HANAU) zur Läuterung gebracht.

Im Gebläseofen hingen die Schmelzgefäße in einem Porzellandreieck, nach oben und unten von 2 starken Schamottezylindern als Ofenmantel umgeben; zur Heizung bewährte sich bestens der an die Wechselstromleitung angeschlossene Gebläsebrenner der WISTRA-Ofenbaugesellschaft Essen. Der obere Schamottemantel ließ sich durch Öse und Griff bequem abheben.

Wohl wurde während längeren Läuterns das Auftreten von Gasblasen am Platingefäßboden zufolge der Gasdurchlässigkeit glühenden Platins (in Bestätigung der Beobachtungen von E. TIEDE und P. WULFF¹) und P. WULFF und S. K. MAJUNDAR²) wahrgenommen; nach kurzem Durchrühren wurden die Schmelzen jedoch rasch blasenfrei erhalten und konnten gegossen werden, ohne daß — bis auf wenige Ausnahmen — die Gußkörper nach Anschleifen Gaseinschlüsse aufwiesen.

Nur wo die Temperatur des Gebläseofens zum Niederschmelzen der Gemenge nicht ausreichte, wurden diese noch im Silit-(Udo)-ofen bei etwa 1300—1350° nachbehandelt, was allerdings schon mit merklicher Verdampfung verbunden war.

Die fertigen Glasflüsse mußten für die weitere Untersuchung der Gläser in geeignete Formen gegossen werden, nämlich viereckige Täfelchen, aus denen sich bequem hernach planparallele Platten für die Röntgendifurchlässigkeitsmessungen

¹⁾ E. TIEDE u. P. WULFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 55 (1922), 593.

²⁾ P. WULFF u. S. K. MAJUNDAR, Z. physik. Chem., Abt. B 31 (1936), 330.

bzw. Prismen für die Ermittlung der Brechungsindices schleifen ließen. Als indifferentes Material für die Gießformen bewährte sich Elektrographit; in eine solche Graphitplatte wurden quadratische, nach unten konisch verlaufende Vertiefungen von etwa 20 mm Seitenlänge und 4 bzw. 7 mm Tiefe sauber eingeschnitten und sorgfältig ausgeglättet.

In die auf 550—600° im HERAEUS-Muffelofen vorgeheizten Graphitformen wurden die Schmelzen eingegossen. Soweit sie in den Formen unmittelbar total kristallisierten oder teilweise entglasten, wurde auf eine besondere Kühlung verzichtet. Alle bis dahin nicht entglasenden Proben mußten zum Ausgleich der Spannungen, vor allem zur Feststellung, ob nicht bei langsamer Abkühlung Entglasung einsetzt, „gekühlt“ werden. Zu diesem Zweck wurden nach dem Eingießen die Graphitformen wieder in den 600°-Muffelofen gebracht, woselbst dann nach Abschalten des Heizstromes die Probekörper einer hinreichend verzögerten Abkühlung unterworfen waren. Bis auf einige Ausnahmen erwiesen sich diese, im Polariskop geprüft, spannungsfrei. Restliche Mengen jeder Schmelze wurden endlich durch Ausgießen auf eine unglasierte Steinzeugplatte abgeschreckt und konnten zur chemischen Analyse verwendet werden. Alle sonstigen Untersuchungen (Resistenz, Dichte, optische Eigenschaften) wurden an gekühlten Glasproben vorgenommen.

II. Die chemische Analyse der Gläser

Irgendwelchen Messungen an den Gläsern mußte deren definierte Zusammensetzung zugrunde liegen, die freilich noch nicht mit der Kenntnis der eingeführten Rohstoffe und ihrer Gemengeverhältnisse gegeben war. Vorarbeiten von R. ECKERT¹⁾ im hiesigen Institut hatten hinreichend gezeigt, daß sich die Zusammensetzung der Gläser gegenüber der nach dem Ansatz erwarteten durch unvermeidliche und unterschiedliche Verluste an einzelnen Komponenten im Verlauf des Schmelzprozesses (Verstieben des lockeren Beryllhydroxydes, Verdampfen der Borsäure) verschiebt, so daß sich die Analyse der Gläser notwendig macht.

Von dem von R. ECKERT ausgearbeiteten Verfahren zur vollständigen Analyse der $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläser in zwei getrennten Gängen wurde die Bestimmung der Borsäure, vgl. unten, beibehalten. Der andere Gang zur Ermittlung von Be- und Li-Oxyd [Lösen des Glases und Verflüchtigung der Borsäure, Fällung des $\text{Be}(\text{OH})_2$ durch Ammoniak, anschließend im Filtrat nach Vertreiben der Ammonsalze Bestimmung des Lithiums als Sulfat] wurde wesentlich abgeändert, nachdem diese Be-Bestimmung verschiedentliche Nachteile, besonders hinsichtlich Vollständigkeit der Fällung und Filtrierbarkeit des Niederschlages hatte erkennen lassen.

Zur Bestimmung des Berylliums wurde das von L. MOSER und J. SINGER²⁾ vorgeschlagene Verfahren (Abscheidung des Hydroxydes in der wenig löslichen

¹⁾ R. ECKERT, Diplomarbeit Dresden 1939.

²⁾ L. MOSER u. J. SINGER, Mh. Chem. 48 (1927), 673. — L. MOSER u. F. LIST, Mh. Chem. 51 (1929), 181.

α -Form aus nahezu neutraler Berylliumsalzlösung in der Hitze durch hydrolysierendes Ammoniumnitrit und Austreiben der salpetrigen Säure — nach Veresterung mit Methanol — mittels durchgeblasenen Stickstoffs) herangezogen, an einer reinen $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ -Stammlösung (Oxydgehalt als Rückstand bestimmt) durchgeprüft und in seinen Vorzügen, vor allem in der ausgezeichnet dichten und feinkörnigen, gut absitzenden und rasch filtrierenden Form der $\text{Be}(\text{OH})_2$ -Fällung bestätigt; die hinreichend hoch (über 1100°) gebrühten Auswaagen waren nicht mehr hygroskopisch.

Belege: in 20 cm³ Testlösung

Gef. 0,1184 g, 0,1178 g BeO nach MOSER,

Gef. 0,1182 g, 0,1183 g BeO Rückstandsbestimmung.

Wir beabsichtigten, im Rahmen der Glasanalyse nach Verflüchtigung der Borsäure und hydrolytischen Abscheidung des Berylliumhydroxydes in dessen Filtrat die Bestimmung des Lithiums als Sulfatrückstand anzuschließen. Bei diesbezüglichen Testanalysen an Be-Nitratlösungen und Li_2CO_3 -Einwaagen wurden wesentlich zu hohe Li_2SO_4 -Werte erhalten, die daher rührten, daß die benutzten Ammonnitritlösungen (6—7%ig, KAHLBAUM) nicht rückstandsfrei waren, sondern neben geringen Anteilen organischer Substanz noch merkliche, innerhalb einzelner Lieferungen schwankende Mengen Natriumsalze (entsprechend z. B. 3,8 mg Na_2SO_4 je 25 ccm laut Blindprobe) enthielten. Zwar hat sich die Firma SCHERING-KAHLBAUM auf unsere Anregung um die Herstellung einer weitgehend reinen Sonderqualität ihrer Ammonnitritlösung bemüht und uns bald eine Ware geliefert mit einem Glührückstand von nur mehr 1,2—1,5 mg je 25 ccm, den wir wohl an den Li_2SO_4 -Auswaagen hätten in Rechnung setzen können. Dennoch machten wir uns von der Beschaffenheit der Ammonnitritlösung unabhängig durch Einschlagen folgenden Weges:

Nach Verflüchtigen der Borsäure werden Beryllium und Lithium in die Sulfate übergeführt und deren Summe bestimmt, anschließend wird aus der Lösung des Sulfatgemisches das Beryllium mittels Ammonnitrit hydrolytisch abgeschieden, als BeO ausgewogen und Li_2O als Differenz ermittelt. Diesem Arbeitsgang standen um so weniger Bedenken entgegen, als Berylliumsulfat ohnehin als Bestimmungs- und Wägeform des Elementes¹⁾ gebräuchlich ist und ohne thermischen Zerfall gelinde Glühtemperaturen (500—550°) verträgt, die ohne weiteres zur vollständigen Entwässerung von Lithiumsulfat hinreichen. Allerdings wird bei dieser Kombination nur Beryllium erfaßt, die indirekte Lithiumbestimmung wird daher nicht die Genauigkeit einer direkten Analyse erreichen.

Nachdem die Brauchbarkeit einer solchen kombinierten BeO- Li_2O -Bestimmung an Testproben bekannten Gehaltes geprüft und als durchaus befriedigend erkannt worden war, konnte folgende Vorschrift für die Gesamtanalyse der Gläser aufgestellt werden:

1. Gang: Bestimmung von BeO und Li_2O ,

2. Gang: Bestimmung des Bortrioxydes.

An sich genügt schon die Ermittlung beider Metalloxyde, da die Gläser, aus reinsten Rohstoffen erschmolzen, keine weiteren als die genannten drei Bestandteile enthalten, B_2O_3 also ohne weiteres als Restbetrag von BeO- plus Li_2O -Gehalt

¹⁾ Vgl. Handb. d. Analyt. Chem., Teil III, 2a, 33, 34, Berlin 1940; ferner A. TETTAMANZI, Ann. chim. appl. 30 (1940), 269.

gegen 100% gegeben ist. Immerhin empfahl sich zur Kontrolle gelegentlich auch eine direkte B_2O_3 -Bestimmung.

1. Gang: (auf BeO , Li_2O):

Die Glaseinwaage (Größenordnung etwa 1 g) wird in einer Berliner Schale in etwa 40 cm³ verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbad gelöst und weitmöglich eingeengt. Zur quantitativen Verflüchtigung der Borsäure als Methylester wird der Rückstand 6mal alle 15 Minuten mit je 10 cm³ Methanol versetzt und nach jeder Zugabe wieder auf dem Wasserbad weitgehend eingedampft. Das Konzentrat spült man endlich quantitativ in einen großen, mit Wägeglas tarierten Platintiegel über und engt den Tiegelinhalt nochmals auf dem Wasserbad ein. Darauf fügt man 2 cm³ konz. H_2SO_4 zu und raucht den Säureüberschuss in der bekannten Apparatur nach HEMPEL vorsichtig ab. Der Sulfatrückstand wird eine halbe Stunde im elektrischen Ofen bei etwa 550° schonend geglüht, dann sofort in den Exsikkator gebracht und nach Abkühlung im verschlossenen Wägeglas ausgewogen: $\Sigma BeSO_4$, Li_2SO_4 .

Nunmehr hängt man den Tiegel, umgekehrt und mit Wasser gefüllt, an einem Glasstabhaken zum Auslösen der Sulfate in ein zu zwei Dritteln mit destilliertem Wasser gefülltes 600-cm³-Becherglas und erwärmt über Nacht mit einer Sparflamme bei aufgelegtem Uhrglas. In die neutrale Sulfatlösung leitet man durch ein fast bis zum Boden des Bechers reichendes gewinkeltes Glasrohr (durchlochtes Uhrglas) in mäßigem Strome Bombenstickstoff ein und erhitzt zunächst auf 70°. Dann gibt man 75 cm³ 7—8%ige NH_4NO_2 -Lösung (KAHLBAUM) und 30 cm³ Methanol hinzu und erhitzt unter weiterem Stickstoffdurchleiten $\frac{1}{2}$ Stunde bis zum beginnenden Sieden, versetzt nochmals mit 20 cm³ CH_3OH , filtriert nach 10 Minuten durch ein weiches Filter und wäscht die Fällung zehnmal mit heißem Wasser aus. Das Filter samt Niederschlag wird im Pt-Tiegel im SIMON-MÜLLER-Ofen naß verascht, im HEMPEL-Gebläseofen bzw. im elektrischen Tiegelofen 30 Minuten oberhalb 1100° geglüht und der Rückstand nach Abkühlung ausgewogen: BeO .

2. Gang (auf B_2O_3):

Eine gesonderte Einwaage von 0,1—0,2 g Glas wird in kalter verd. Salzsäure gelöst; durch Eindunsten im Vakuumexsikkator über festem $NaOH$ bei Zimmertemperatur (nicht in der Hitze, wegen der Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdampf!) wird die überschüssige Salzsäure entfernt. Der Rückstand wird in 300 cm³ kaltem Wasser, nötigenfalls unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Säure gelöst. Aus der siedenden Lösung wird mit 0,1 n- $NaOH$ gegen Phenolphthalein tropfenweise aus einer Bürette bis zur ersten schwachen Rotfärbung das Berylliumhydroxyd ausgefällt; die Fällung wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde in schwachem Sieden gehalten. Der durch ein weiches Filter filtrierte, heiß ausgewaschene Niederschlag wird danach wieder in möglichst wenig warmer verdünnter HCl gelöst; aus der auf etwa 300 ccm verdünnten Lösung wird erneut mit 0,1 n- $NaOH$ wie oben $Be(OH)_2$ abgeschieden. Die wiederholte Fällung ist wegen unvermeidlicher Borsäureeinschlüsse in der ersten erforderlich. Die beiden Filtrate werden mit Rücksicht auf die begleitenden Neutralsalze zweckmäßig getrennt weiterbehandelt, d. h. nach Einengen auf etwa je 100 cm³ mit 0,1 n- HCl gegen Methylorange ganz schwach angesäuert, zum Vertreiben der Kohlensäure kurz aufgekocht, nach Abkühlen neutralisiert und unter Zugabe von Mannit wie üblich mit 0,1 n- $NaOH$ gegen Phenolphthalein auf Borsäure titriert.

Beispiel: Analyse des Glases 6 (vgl. unten)

1. Einwaagen	1,3212 g	1,3718 g	
gef. Σ Sulfate	1,1557	1,1959	
aus BeO (vgl. unten) ber. BeSO_4	0,3645	0,3776	
daraus Li_2SO_4	0,7912	0,8183	
entspricht Li_2O	0,2150	0,2224	
$\% \text{Li}_2\text{O}$	16,28%	16,21%, Mittel: 16,25%	
gef. BeO	0,0869 g	0,0899 g	
$\% \text{BeO}$	6,57%	6,55%, Mittel: 6,56%	
B_2O_3 als Differenz	100 — ($\% \text{Li}_2\text{O} + \% \text{BeO}$)	= 77,19%	
2. Einwaagen	0,1682 g	0,1115 g	
Filtrat a	35,13 cm ³	23,50 cm ³	0,10242 n-NaOH
Filtrat b	1,25	0,56	
Summe:	36,38	24,06	
$\% \text{B}_2\text{O}_3$	77,13%	76,96%, Mittel: 77,05%	
			(vgl. 77,19 unter 1)

III. Die Gläser und Kristallbildungen im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$

Für die systematische Untersuchung des Glasgebietes im Dreistoffsysteem waren ungefähre Ausgangspunkte durch die Mitteilungen von S. HERTZRÜCKEN u. Mitarbeitern (l.c.) und von A. SCHLEEDE und M. WELLMANN (l. c.) gegeben. Von den dort genannten, von uns ins Dreieckdiagramm des Systems eingetragenen Glassätzen ausgehend, wurden nunmehr, nach allen Seiten in gewissen Intervallen fortschreitend, einzelne Systempunkte ausgewählt und die diesen Zusammensetzungen entsprechenden Gemenge (Berechnung vgl. oben) eingeschmolzen. Mit solchen Einzelschmelzen wurde das Zustandsdiagramm so weit abgestreut, daß das von stabilen, auch während des Kühlprozesses nicht entglasenden Gläsern besetzte Feld ringsum von entglasenden Systemen bzw. von den Dreieckseiten selbst umgrenzt war; endlich wurden noch verbliebene größere Lücken inmitten des Glasgebietes und der Grenzbereiche mit ergänzenden Punkten aufgefüllt.

In Durchführung dieses Versuchsplans wurden insgesamt 30 Ansätze erschmolzen, von denen 14 unter den vorbeschriebenen Arbeitsbedingungen zu homogenen und beständigen Gläsern führten, 13 von ihnen wurden analysiert. Der Vergleich zwischen Analysenbefunden und laut Ansatz erwarteten Zusammensetzungen zeigt, daß während des Einschmelzens der relative Anteil an Borsäure zufolge Verflüchtigung und an BeO infolge Verstiebens von Berylliumhydroxyd zurückgegangen ist; immerhin betragen die Differenzen meist nur einige Zehntelpunkte. Deshalb durfte auch an den entglasenden Schmelzprodukten auf die Analyse verzichtet werden; hier begnügten wir uns mit der Eintragung der durch

den Ansatz vorgezeichneten, wenn schon nur angenähert zutreffenden Zusammensetzungen, da ohnehin zwischen Glas- und Entglasungsgebiet keine scharfe Abgrenzung besteht, vielmehr nur eine Zwischenzone zunehmender Kristallisationsneigung mit fließenden Übergängen nach beiden Seiten von ungefähr abgesteckt werden kann. In diesem Sinne lediglich ist auch die im Dreistoffdiagramm verzeichnete Umreißung des Glasgebietes zu bewerten.

In Tabelle 1 sind die Versuche zusammengestellt, numeriert nach ihrer zufälligen zeitlichen Aufeinanderfolge (Spalte 1) und be-

Tabelle 1
Zusammenstellung der Schmelzen

Vers.Nr.	Ansatz			Verhalten beim Gießen in die Graphitform (bzw. bei der Kühlung)	Vers.Nr.	Ansatz			Verhalten beim Gießen i. d. Gra- phitform (bzw. bei der Kühlung)
	% Li ₂ O	% BeO	% B ₂ O ₃			% Li ₂ O	% BeO	% B ₂ O ₃	
1	5	10	85	total entglast	16	22	14	64	teilweise entglast
2	10	10	80	teilweise entglast	17	22	6	72	Glas
3	15	10	75	Glas	18	12	8	80	Glas
4	20	10	70	Glas	19	9	7,5	83,5	Glas
5	26	10	64	total entglast	20	10	5	85	Glas
6	16	6,8	77,2	Glas	21	19	8	73	Glas
7	32	6	62	total entglast	22	6	6	88	teilweise entglast
8	26	3	71	total entglast	23	26	6	68	teilweise entglast
9	20	3	77	total entglast	24	20	21	59	total entglast
10	14	3	83	teilweise entglast	25	13	13	74	teilweise entglast
11	8	2	90	Glas	26	19	14	67	Glas
12	2	8	90	total entglast	27	17	4	79	teilweise entglast
13	2	3	95	total entglast	28	19,8	5,6	74,6	Glas
14	5	2	93	Glas	29	23,2	8,6	68,2	Glas
15	16	14	70	ganz schwach entglast	30	18,4	11,2	70,4	Glas

zeichnet nach der geplanten und für das Gemengeverhältnis maßgeblichen Zusammensetzung (Spalte 2). Hinsichtlich des Schmelzverlaufes ist hervorzuheben, daß bei der Behandlung im SIMON-MÜLLER-Ofen bis 900° lediglich der Ansatz 5 vollständig niederschmolz, die Ansätze 3, 8, 14 inhomogen, d. h. teilweise erschmolzen, während alle übrigen nur bis zur Sinterung ohne merkliche Schmelzerscheinungen gelangten. Im Gebläseofen (1200°) ließen sich fast alle Ansätze homogen schmelzen und läutern (zum Teil, wie 5, 7, 15, 16, von auffälliger Verdampfung begleitet), mit Ausnahme von 1, 12, 13, 24, bei denen die Ofentemperatur nur zur Sinterung bzw. zu partiellem Schmelzen hinreichte. Unter diesen Systemen gelang es, drei — nämlich 1, 12 und 13 — im Silitofen bei 1300° weitgehend niederzuschmelzen, während Ansatz 24 auch dann nur einen stark inhomogenen, zähflüssigen Schmelzbrei lieferte. Spalte 3 verzeichnet das Verhalten der Schmelzflüsse beim Ausgießen in die auf etwa 600° vorgeheizten Graphitformen bzw. bei der Kühlung.

Die Schmelze 24, weit abseits der übrigen Ansätze liegend, wurde im Anhalt an ein von HERTZRÜCKEN erschmolzenes und von ihm als „recht widerstandsfähig“ beurteiltes Glas (4 A) der angeblichen Zusammensetzung $4\text{Li}_2\text{O} : 5\text{BeO} : 5\text{B}_2\text{O}_3$ durchgeführt. Unsere Vermutung, daß dieses System gar nicht in das Glasgebiet fallen kann, wird durch unseren Befund erschwerter Schmelzbarkeit und totaler Kristallisation bestätigt; die Angaben des russischen Autors, der keine Analysen seiner Gläser vorgenommen hat, dürften auf irrtümlicher Gemengeherstellung („Berylliumcarbonat“?) beruhen.

In Tabelle 2 sind für die innerhalb der 30 Ansätze erhaltenen 13 homogenen Gläser die Analysenbefunde (Mittelwerte aus mindestens zwei Bestimmungen) und die daraus errechneten Molverhältnisse, bezogen auf $\text{BeO} = 1$ und $\text{B}_2\text{O}_3 = 1$, sowie die Molprozente aufgeführt.

Tabelle 2
Analysendaten und Molverhältnisse der Gläser

Glas Nr.	Analysen			Molverhältnisse			Molprozente		
	% Li_2O	% BeO	% B_2O_3	$\text{Li}_2\text{O} : \text{BeO} : \text{B}_2\text{O}_3$	Li_2O	BeO	B_2O_3		
3	15,33	9,89	74,78	1,298 : 1 : 2,717 0,478 : 0,368 : 1	25,89	19,95	54,18		
4	21,04	10,21	68,75	1,726 : 1 : 2,419 0,713 : 0,413 : 1	33,55	19,44	47,03		
6	16,25	6,56	77,19	2,074 : 1 : 4,220 0,492 : 0,237 : 1	28,44	13,71	57,87		
11	8,27	2,01	89,72	3,445 : 1 : 16,037 0,215 : 0,062 : 1	16,83	4,88	78,32		
14	5,39	1,96	92,65	2,303 : 1 : 16,983 0,136 : 0,059 : 1	11,36	4,93	83,78		
17	22,69	5,60	71,71	3,393 : 1 : 4,601 0,737 : 0,217 : 1	37,72	11,12	51,15		
18	12,29	7,78	79,93	1,323 : 1 : 3,691 0,358 : 0,271 : 1	22,00	16,63	61,38		
19	9,39	7,10	83,51	1,107 : 1 : 4,226 0,262 : 0,237 : 1	17,49	15,79	66,73		
20	10,34	4,85	84,81	1,785 : 1 : 6,283 0,284 : 0,159 : 1	19,68	11,03	69,27		
21	19,11	8,21	72,69	1,949 : 1 : 3,181 0,613 : 0,314 : 1	31,79	16,31	51,88		
28	20,25	5,40	74,35	3,140 : 1 : 4,947 0,635 : 0,202 : 1	34,54	11,00	54,42		
29	23,73	8,44	67,83	2,354 : 1 : 2,887 0,815 : 0,346 : 1	37,73	16,03	46,27		
30	18,84	11,01	70,16	1,433 : 1 : 2,289 0,626 : 0,437 : 1	30,34	21,18	48,48		

Die Gläser erfüllen — bis auf eine Ausnahme — auch nicht angenähert irgendwelche einfachen molaren Verhältnisse; nur der Sonderfall 19 (1,1 : 1 : 4,2) sollte ein von HERTZRÜCKEN (l. c.) angeblich erschmolzenes Glas der stöchiometrischen Zusammensetzung $1\text{BeB}_4\text{O}_7 : 1\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ reproduzieren.

In das rechtwinklige Dreieckdiagramm des Systems Li_2O - BeO - B_2O_3 (Abb. 1) sind die 13 eigentlichen Gläser nach den Analysenbefunden durch Punkte, alle anderen Schmelzen aber entsprechend ihrer laut Ansatz erwarteten Zusammensetzung eingetragen, und zwar die beginnend entglaserten durch $+$, die überwiegend und total kristallisierten durch \oplus bezeichnet. Das durch eine gestrichelte Linie umrissene „Glasgebiet“ erstreckt sich von der Ecke des Bor-

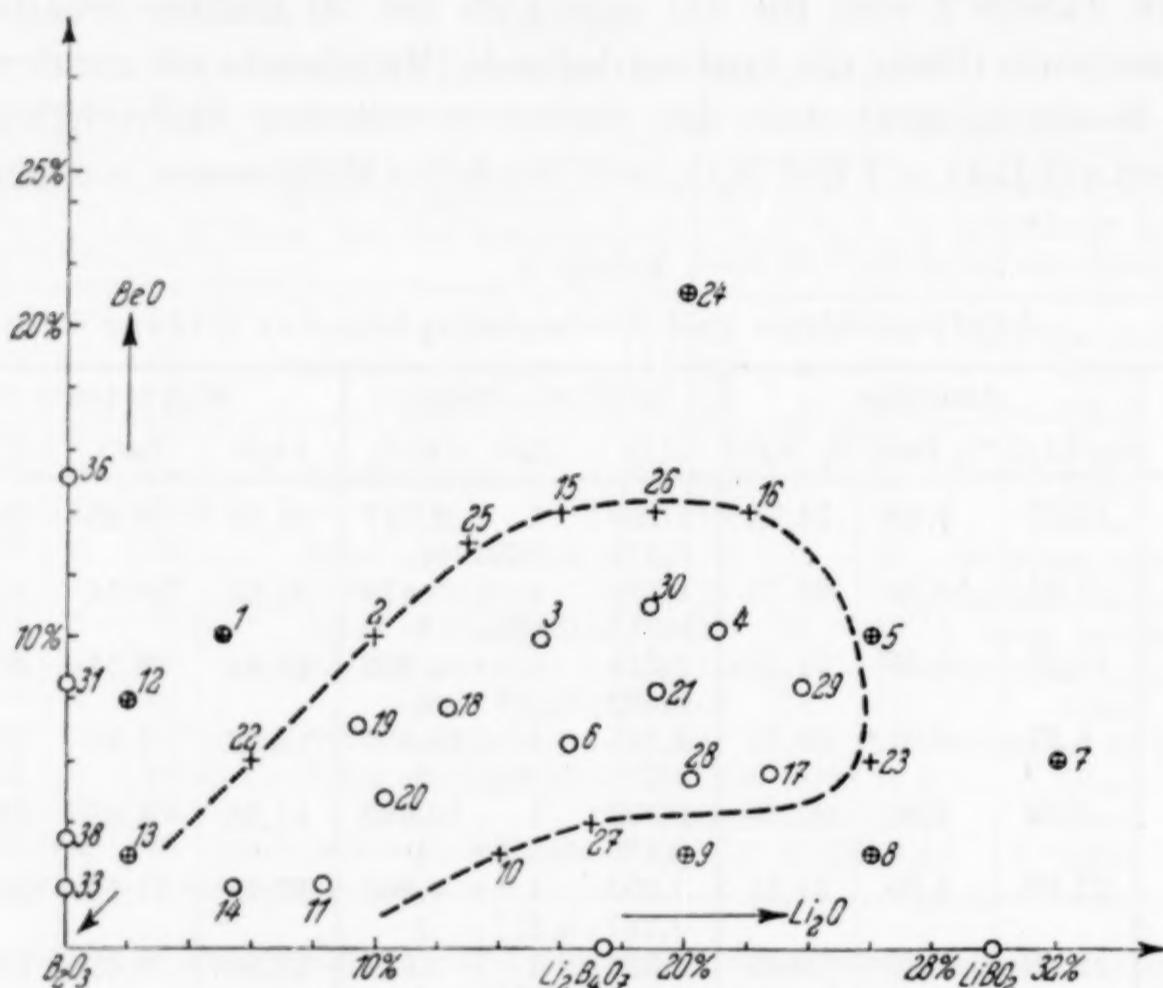


Abb. 1. Übersicht über das Glasgebiet

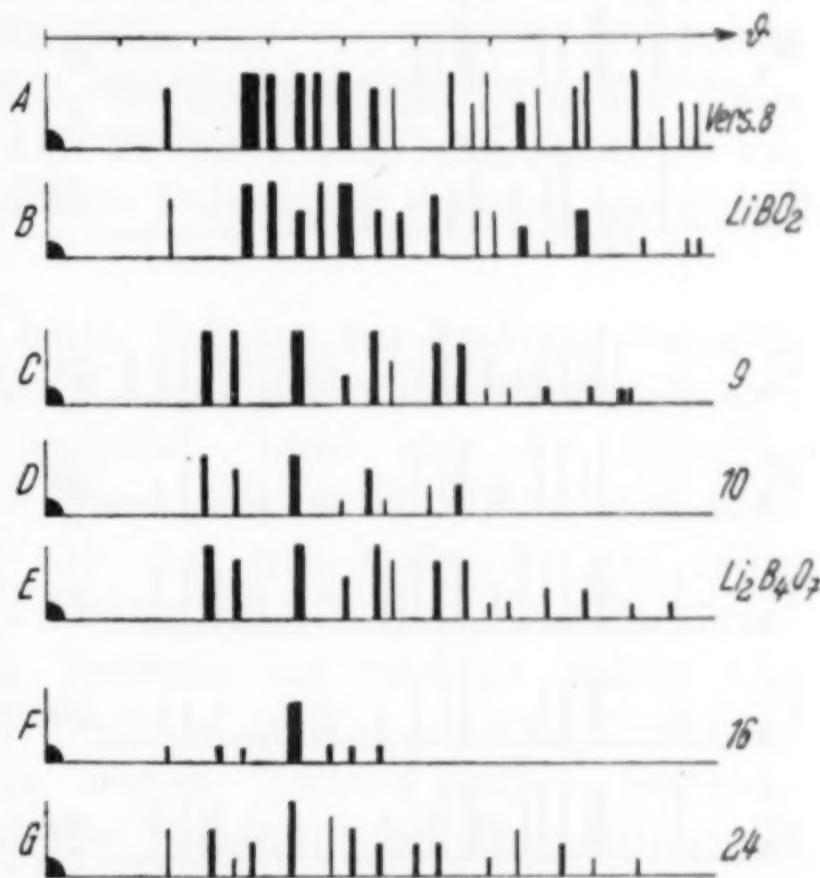
trioxydes, dieses ausgesprochenen Glasbildners, aus im ungefährten Winkel von 30° in Richtung steigender BeO - und doppeltstark zunehmender Li_2O -Gehalte in das Zustandsfeld hinein bis zu Grenzgehalten von etwa 65% Be_2O_3 , 25% Li_2O und 13% BeO .

Unter den entglasenden Schmelzen erwiesen sich als weitgehend, wenn nicht vollständig durchkristallisiert die Li_2O -ärmeren Ansätze 1, 12, 13, sowie die Li_2O -reicheren Nr. 5, 7, 8, 9, 10 und 24, während die übrigen nur beschränkte Inhomogenitäten, mehr oder weniger starke Trübungen des Grundglases erkennen ließen. Wenn auch eine systematische Erforschung der außerhalb des Glasgebietes auftretenden kristallinen Phasen vorerst nicht beabsichtigt war, versuchten wir orientierend die Identifizierung der Entglasungsprodukte auf Grund

der Pulverdiagramme nach DEBYE-SCHERRER, die im Röntgeninstitut der hiesigen Hochschule (Prof. Dr. G. WIEDMANN) durch Herrn Dr. FREYER in gewohnt dankenswerter Weise aufgenommen wurden (CuK_α -Strahlung, Leißkammer 5,7 cm Durchmesser). Zur Einfüllung in die Markröhren wurden die vorzerkleinerten Substanzen unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit in dem von H. MENZEL¹⁾ beschriebenen Gerät auf das innigste gepulvert. Die Filme wurden nach Ausmessung in üblicher Weise schematisch wiedergegeben, vgl. Abb. 2a, b, in die überdies zum Vergleich einige Diagramme bekannter Stoffe aufgenommen sind.

► Eindeutig zu identifizieren waren die Entglasungsprodukte 7 und 8 (Abb. 2a, A) als Lithiummonoborat, LiBO_2 (B), und 9 und 10 (Abb. 2a, C und D) als Lithiumtetraborat, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (E); vgl. hierzu die Lage der binären Punkte $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (30,02% Li_2O) und $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (17,66% Li_2O) auf der $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Dreieckseite! Die Vergleichsfilme beider Lithiumborate standen uns zur Verfügung aus zurückliegenden, bisher unveröffentlichten Studien von H. MENZEL und HERBERT WOLF am binären System $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

Als amorph („röntgenamorph“, nur wenige diffuse Ringe!) erwies sich Produkt 2, als weitgehend amorph (nur schwach angedeutete Linien) auch Produkt 5. Vorerst nicht identifiziert werden konnten, obwohl durch übereinstimmende Pulverdiagramme gekennzeichnet, die kristallinen Phasen aus den Schmelzen 16 und 24 (Abb. 2a, *F* und *G*); betr. 1 vgl. unten. An den übrigen, nur wenig oder spurenweise entglasten Schmelzen wurden die Ausscheidungen noch nicht untersucht.



Röntgendiagramme der Kristallisationsprodukte (und einiger Vergleichsobjekte)

¹⁾ H. MENZEL, H. SCHULZ u. H. DECKERT, Z. anorg. allg. Chem. 220 (1934), 55.

Besonders interessierten die Produkte 12 und 13; 12 gab ein wohl ausgeprägtes Interferenzbild (vgl. Abb. 2b, *J*), mit dem das wesentlich unschärfere von 13 in

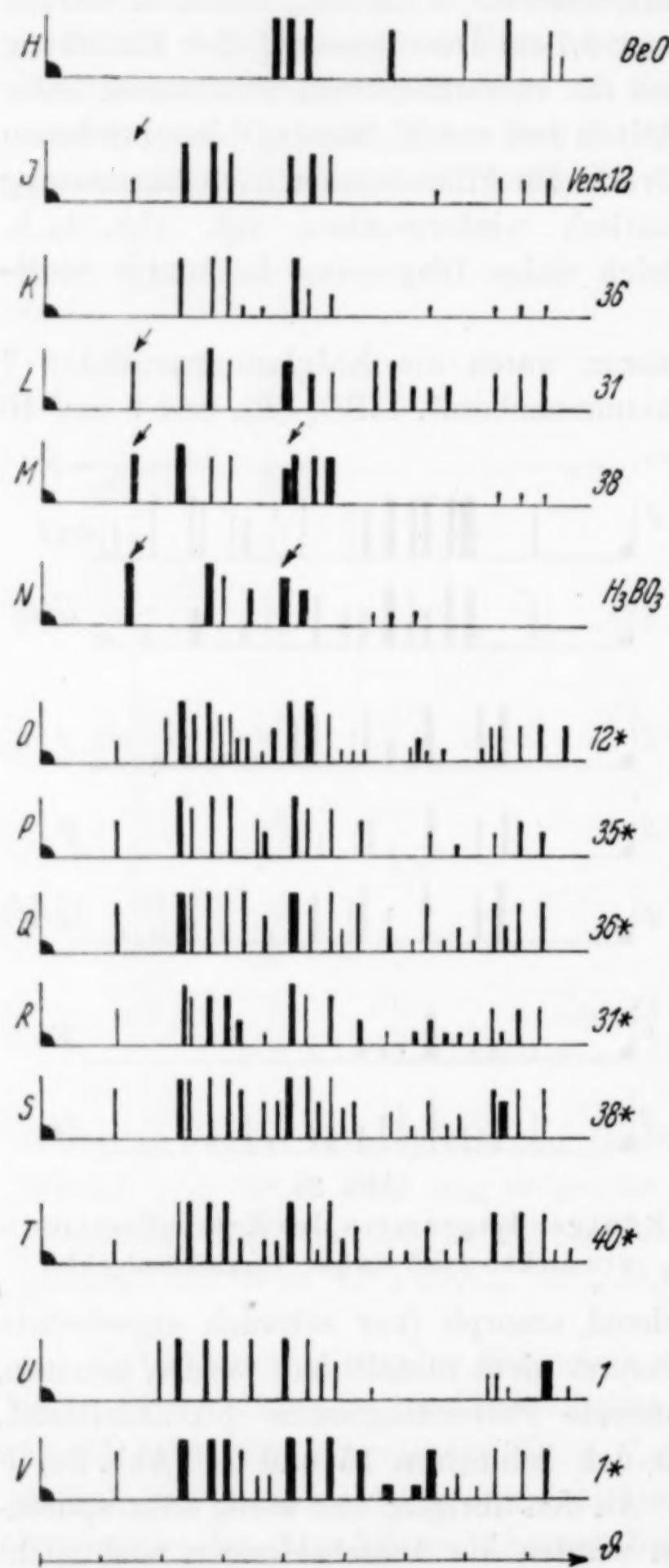


Abb. 2b.

Röntgendiagramme der Kristallisationsprodukte (und einiger Vergleichsobjekte)

der Mehrzahl seiner Linien übereinstimmte, welche aber, wie nachdrücklich geprüft, nicht etwa die des Berylliumoxyds (*H*) waren. Unter dem Mikroskop zeigen sich in beiden Produkten dünne lange Nadelchen in einem glasigen Grund eingebettet. Da beide Ansätze sehr Li_2O -arm sind und das wenige Lithium — bei viel B_2O_3 — in der Glasphase zu erwarten war, durfte in der Kristallisation ein Berylliumborat vermutet werden; wasserfreie Berylliumborate sind bisher noch unbekannt, wasserhaltige bisher noch nicht dargestellt, lediglich in einem Mineralvorkommen [Hambergit, $\text{Be}_4\text{B}_2(\text{OH})_2\text{O}_6$] erkannt worden.

Zur Klärung mußten einige Untersuchungen am binären System $\text{BeO} - \text{B}_2\text{O}_3$ angeschlossen werden. Eine Reihe von Gemengen, $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{BO}_3$, entsprechend den Molverhältnissen $\text{BeO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ (Versuch 35); $1 : 2$ (Versuch 36, *K*); $1 : 4$ (Vers. 31, *L*); $1 : 10$ (Vers. 38, *M*);

1 : 18 (Versuch 33) wurden im elektrischen Ofen eingeschmolzen; sie lieferten weder bei 1200°, noch im Silitofen homogene Schmelzen, vielmehr Reaktionsprodukte mit um so stärkerem ungelöstem kristallinem Anteil inmitten einer Schmelzphase, die außerdem um so zähflüssiger und steifeigiger waren, je mehr im Ansatz der BeO-Anteil überwog. Jedoch lag auch bei Versuch 35 (1 : 1) neben der Kristallisation noch Schmelze in merklicher Menge vor. Alle genannten Produkte ergaben nach der Abkühlung bei der Pulveraufnahme übereinstimmend (vgl. Abb. 2b, K, L, M) das gleiche Diagramm wie Produkt 12 aus dem ternären System, womit die Kristallphase in letzterem bereits als ein Berylliumborat sichergestellt war. Mit steigendem B_2O_3 -Gehalt der binären Ansätze wurden nur die Interferenzen zunehmend schwächer und von diffuser Schwärzung verschleiert (begleitendes B_2O_3 -Glas!), auch traten schwach einige H_3BO_3 -Linien hinzu — in Abb. 2b durch Pfeile angedeutet — von unvermeidlicher Hydratation beim Pulvern der Substanz herrührend (vgl. Abb. 2b, N).

Nachdem sich gezeigt hatte, daß aus den Reaktionsprodukten durch Wasser, Methylalkohol, ja durch verdünnte Säuren lediglich das B_2O_3 -Glas ausgelöst, nicht aber die kristalline Phase angegriffen wird — diese geht nicht einmal mit konz. Salzsäure in Lösung, läßt sich nur mit heißer 50- und mehrprozentiger Schwefelsäure aufschließen! —, konnte das Berylliumborat durch Auslaugen der Borsäure mit reichlich Wasser oder Methanol, Auswaschen und Trocknen im Vakuum- P_2O_5 -Exsikkator oder bei 150° unschwer in reinem Zustand isoliert, röntgenographisch geprüft und analysiert werden. Die Übereinstimmung der Gitteraufnahmen vor und nach der Auslaugung — letztere tragen die Versuchsnummer mit Index * — (vgl. Abb. 2b, O, P, Q, R, S) beweist überdies, daß aus den Schmelzen außer diesem einen kein weiteres Be-Borat auskristallisierte.

Zur Analyse wurden die Proben bei 300° zum Austreiben letzter Wasserreste bis zur Gewichtskonstanz vorbehandelt, sodann im Pt-Tiegel in heißer 50%iger Schwefelsäure gelöst, wobei sich bereits der größte Teil B_2O_3 verflüchtigte, die restliche Borsäure durch wiederholte Methanolzusätze auf dem Wasserbad abgetrieben, die überschüssige Schwefelsäure im obengenannten HEMPEL-Apparat entfernt, der Berylliumsulfatrückstand unter vorsichtig gesteigerter Temperatur im elektrischen Ofen in BeO übergeführt und dieses endlich bei 1100—1150° $\frac{1}{2}$ Stunde geglüht. Der B_2O_3 -Anteil ergab sich, da keine weiteren Bestandteile vorhanden, ohne weiteres als Differenz.

Analysen	BeO %	Mol	B ₂ O ₃ %	Mol
Ansatz 1:1 (Vers. 35*)	51,96		48,04	
		1 : .	0,3322	
		3 : .	0,997	
Ansatz 1:2 (Vers. 36*)	51,84		48,16	
		3 : .	1,001	
Ansatz 1:10 (Vers. 37*)	51,78		48,22	
		3 : .	1,004	
Theorie 3BeO·B ₂ O ₃	51,87		48,13	

Damit ist die fragliche Kristallart in den BeO-B₂O₃-Schmelzen sowie in den Glassätzen 12 und 13 eindeutig als Berylliumorthoborat, 3BeO·B₂O₃, festgestellt; ein analoges Mg-Borat, 3MgO·B₂O₃¹⁾, ist bekannt.

Bemerkenswert ist die hohe Widerstandsfähigkeit des Be-Borates gegen irgendwelche Eingriffe. Schwer angreifbar durch Säuren außer Flußsäure und heißer starker Schwefelsäure, bleibt es auch unverändert bei vielstündiger Glühbehandlung bis 1000°. Selbst bei 1200° schmilzt es noch nicht, spaltet aber B₂O₃ ab unter Gewichtsverlusten von etwa 5% nach 2 Stunden bzw. 35% nach 16 Stunden.

Die Kristallisation der Schmelze 1 war nach dem Röntgendiagramm (Abb. 2b, U) wohl zufolge Überlagerung mehrerer Gitterbilder noch nicht zu deuten. Durch Behandlung des Produktes mit verd. Salzsäure in der Wärme ließ sich wiederum eine feinnadelige Kristallphase isolieren, die sich im Pulverdiagramm ebenfalls als Berylliumorthoborat auswies (vgl. Abb. 2b, V), sich offenbar also aus der Schmelze neben anderen, aber säurelöslichen kristallinen Verbindungen abgeschieden hatte.

Dieses Be-Borat lag nach Abtrennung vom Grundglas bisher nur in äußerst kleinen Kristallnadelchen vor, von durchschnittlich 30 μ Länge und 1—2 μ Breite, so daß die kristallographische Untersuchung erschwert und fraglich war. Um zu größeren Kristallindividuen zu gelangen, schlugen wir zwei Wege ein:

1. wurde ein Gemenge entsprechend BeO:B₂O₃ = 1:18, wie gewohnt, bei 1200° eingeschmolzen, dortselbst etwa 20 Stunden belassen und von da ganz allmählich über 4 Tage auf 700° abgekühlt, hernach in bisheriger Weise ausgelaugt usw. (Versuch 40*, T in Abb. 2b).

2. wurden dem gleichen Gemenge als Flußmittel außer 30 g H₃BO₃ noch 2 g Li₂CO₃ beigegeben, dabei eine klare Schmelze erhalten, die im ganz allmählichen Temperaturgefalle entglaste und zu hin-

¹⁾ Vgl. GMELINS Handbuch, 8. Aufl., S.-Nr. 27, Mg, Teil B, 292.

reichend angewachsenen Kristallen führte (Versuch 41*; vgl. Abb. 3). Beim Auslaugen mit Wasser trat neben diesen Nadelchen auch noch ein feinflockiges Produkt auf, anscheinend $\text{Be}(\text{OH})_2$, das aber, zum Unterschied von den Kristallen, in der Wärme durch verd. Salzsäure leicht in Lösung zu bringen war.

An zweien dieser Be-Orthoboratpräparate wurden orientierende Dichtebestimmungen pyknometrisch durchgeführt:

Substanz 35* (sehr feinteilig) $\rho_{25^\circ} = 2,53$
„ 41* (größere Kristalle) $\rho_{25^\circ} = 2,40$.

An den nach 1. und 2. erhaltenen größeren Kristallen hat Herr Dr. W. SCHEIDHAUER, Mineral-Geolog. Inst. der Techn. Hochschule Dresden, in dankenswerter Weise folgende Feststellungen getroffen:

Es liegen vor: Nadeln bzw. Tafeln, 0,2—1 mm lang, Länge-Breiteverhältnis vorwiegend etwa 10:1 mit schräg zu den Längskanten verlaufenden Bruchflächen als Endflächen — daneben auch in Form von aus vielen dünnen, parallelgelagerten Nadelchen bestehenden Aggregaten mit parallelstreifiger Oberfläche und streifenweise — zufolge wechselnder Dicke — sich ändernden Doppelbrechungsfarben. Die Flächen, auf denen gut ausgebildete Einzelkristalle im Streupräparat meist aufliegen bzw. die dem Beschauer zugewandt sind, stehen senkrecht zur Ebene der optischen Achsen und lassen einwandfrei ein optisch-zweiachsиг-negatives Achsenbild erkennen. Der Winkel der optischen Achsen beträgt für Na-Licht $2V_{\text{a}_D} = 59^\circ$. Die Zone der Längserstreckung ist dagegen optisch positiv. Das Achsenbild zeigt die Erscheinung der gekreuzten Dispersion der optischen Achsen, wobei die Dispersionsformel $v > \rho$ ist. Weiter zeigt sich bei genauer Beobachtung eine geringe Schiefe der Auslöschung von etwa 2° . Nachdem die Erscheinung der gekreuzten Dispersion auf das monokline und trikline System beschränkt ist, sie im letzteren aber ein unsymmetrisches Bild ergibt, was jedoch nicht beobachtet wurde, sind die Kristalle mit Sicherheit monoklin. Da bei der gekreuzten Dispersion die kristallographische b -Achse die erste Mittellinie ist, sind die beobachteten Flächen senkrecht zur Ebene der optischen Achsen als (010) indiziert. Für die zweite Mittellinie, die optische



Abb. 3.
Beryllium orthoborat
 $3\text{BeO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$; Präp. 41*

Richtung *c*, wurde die Lichtbrechung bestimmt zu $n\gamma_D = 1,625 \pm 0,002$. Weitere morphologische Angaben, insbesondere, ob die Kristalle in der kristallographischen Richtung *a* oder *c* längsgestreckt sind, konnten nicht erbracht werden.

IV. Chemisches Verhalten und physikalische Daten der Gläser

Die folgenden Untersuchungen sind durchweg an „gekühlten“ Proben der Gläser vorgenommen worden.

A. Die chemische Resistenz der Gläser

Die klassischen Untersuchungsmethoden der hydrolytischen Beständigkeit von Gläsern und die später vom Fachausschuß der D.G.G. aufgestellten Standardprüfverfahren¹⁾ kommen, weil sie überwiegend auf Hohlglas — als ein dem Angriff von Wasser bzw. wäßriger Lösungen ausgesetztes Gefäßmaterial — zugeschnitten sind, zur Beurteilung der vorliegenden Gläser nicht in Betracht. Diese sind in hydrolytischer Hinsicht ungleich unbeständiger als Silikatgläser, selbst die relativ widerstandsfähigsten unter ihnen werden von verdünnten Mineralsäuren schon in der Kälte leicht gelöst, von kaltem Wasser im Verlauf von Tagen unter Aufblättern und Ablösen einzelner Schichten tiefgreifend korrodiert, von siedendem Wasser etwa binnen 40 Stunden unter Zurücklassung flockigen Beryllhydroxydes völlig zerstört. $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläser scheiden daher als Werkstoff für Flüssigkeitsbehälter von vornherein aus; hinsichtlich ihres trockenen Gebrauches für optische und dgl. Zwecke interessiert nur ihre Resistenz gegen Atmosphärilien, insbesondere gegen Wasserdampf.

So wäre von den Standardvorschriften höchstens der Test auf die „Verwitterungsalkalität“ nach F. MYLIUS auf diese Boratgläser anwendbar gewesen. Hierzu hätte es aber wesentlich größerer Probekörper bedurft, als sie wegen Materialknappheit bei so zahlreichen Schmelzen gegossen werden konnten. Andererseits bezieht sich die MYLIUS-Probe auf Silikatgläser, deren Korrosion im wesentlichen nach ausgelaugtem Alkali (Jodeosinbestimmung!) bemessen werden kann, während in den vorliegenden Gläsern gleichzeitig und vor allem die B_2O_3 -Komponente herausgelöst wird, was in den Jodeosinwerten aber überhaupt nicht zum Ausdruck käme.

Daher gebot sich, ein wesentlich anderes, dabei möglichst einfaches Prüfverfahren einzuschlagen, nämlich die feingepulverten Glas-

¹⁾ Glastechn. Ber. 6 (1928/29), 638.

proben mit festgelegter oberer Grenze des Korndurchmessers in einer Atmosphäre mit definiertem Wasserdampfdruck nebeneinander bei möglichst konstanter Temperatur zu exponieren und die zeitliche Gewichtszunahme zu verfolgen. Waren auf diesem Wege auch keine absoluten Kennzeichnungen der einzelnen Gläser zu erwarten, so mußten unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen immerhin Vergleichswerte für die Resistenz der Gläser gegen Wasserdampfangriff und damit für ihre praktische Verwendbarkeit zu optischen Zwecken gewonnen werden.

Arbeitsweise

Nach Vorzerkleinerung der Gläser im „Diamantmörser“, weiterer Zerreibung im Achatmörser und Entfernung etwaiger aus dem Stahlmörser stammender Eisenteilchen durch einen starken Hufeisenmagneten wurde das Mahlgut in einer geeigneten, Luftfeuchtigkeitszutritt möglichst ausschließenden Anordnung (Abb. 4) durch ein DIN-Sieb 40 (1600 Maschen/cm²) vor- und durch ein DIN-Sieb 70 (4900 Maschen/cm²) feingesiebt und die Siebrückstände jeweils weiterzerkleinert. Von den durch das DIN 70-Sieb passierten Glaspulvern wurden je etwa 1 g in flache Wägegläser (~ 5 cm Durchmesser) chemisch genau eingewogen und zunächst längere Tage unter Hochvakuum im P_2O_5 -Exsikkator zum Ausgleich der beim Zerkleinerungsprozeß möglichen Wasserdampfaufnahme behandelt und erneut gewogen (= einheitliche Bezugsbasis). Sodann wurden die Glasproben im evakuierten Exsikkator über einem geeigneten Dampfdruckpuffersystem ($\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + gesättigte Lösung, etwa 60% relative Sättigung) in einem Raum angenähert konstanter Temperatur (24°C) aufbewahrt und in bestimmten Zeitintervallen die Gewichtszunahmen bestimmt. Zum Vergleich lief den Versuchsreihen an den Boratgläsern jeweils eine Verwitterungsprobe an einem definierten Geräteglas (Jenaer Geräteglas 20) von der gleichen oberen Korngrößengrenze parallel.

Wurden auch von vornherein in jeder Hinsicht möglichst übereinstimmende Versuchsbedingungen angestrebt, so waren unter den einzelnen Proben gewisse Abweichungen, etwa schon in der Aufschüttung der Pulver oder durch Krustenbildung bei der Feuchtigkeitsaufnahme, weiterhin Störungen durch Verstäubung beim Evakuieren und damit Unstetigkeiten in der zeitlichen Gewichtszunahme nicht ganz vermeidbar. Deshalb sollen hier auch nicht die Anwässerungskurven im einzelnen wiedergegeben, sondern nur tabellarisch die prozentualen Wasserdampfaufnahmen nach 30 und 100 Tagen Exposition über dem NaBr -System verzeichnet werden.

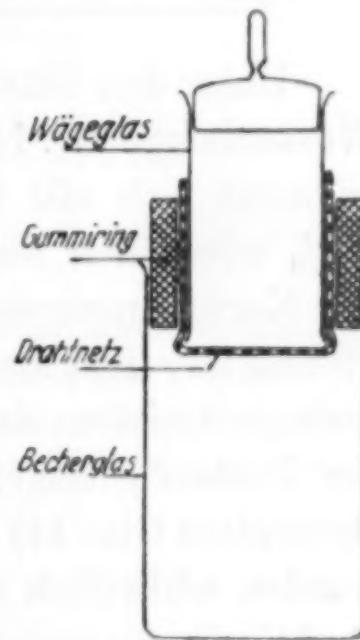


Abb. 4
Siebevorrichtung
für das Glaspulver
Geräteglas 20) von der

Tabelle 3
Wasserdampfaufnahme der Glaspulver

Glas	Nach 30 Tagen Δ in %	Nach 100 Tagen Δ in %
3	0,08	0,11
4	0,17	0,26
6	0,14	0,17
11	18,99	35,5
14	54,7	56,4
17	0,26	0,34
18	0,37	0,61
19	4,99	9,05
20	1,10	1,13
21	0,31	0,45
28	0,17	0,21
29	0,22	0,33
30	0,10	0,14
Jenaer Geräteglas 20	0,00	0,00

Unter den Gläsern sind also am wenigsten widerstandsfähig gegen Wasserdampf Nr. 14 und 11, recht unbeständig auch Nr. 19 und 20, während sich alle übrigen mit Gewichtszunahmen von weniger als $1\frac{1}{2}\%$ wesentlich resistenter erweisen. Ihre Pulver blieben während der Korrosionsversuche bis zuletzt locker-beweglich, während die von 19 und 20 schon merklich, von 14 und 11 stark zusammenbrachen. Die geringe Resistenz der letzteren hatte sich schon bald nach dem Gießen der Proben gezeigt; die Oberflächen der anfangs klaren Gußkörper (besonders Glas 14) liefen beim Stehen an der Luft rasch opak an und wurden schließlich ganz trüb, wie man es auch am B_2O_3 -Glas kennt. Praktisch unverändert blieb unter der vorgelegten Wasserdampftension das zum Vergleich herangezogene SCHOTTsche Geräteglas 20.

Zur Beurteilung der Angreifbarkeit im Zusammenhang mit der Glaszusammensetzung sind ins Zustandsdiagramm neben den Systempunkten jeweils die Δ -Werte nach 30tägiger Exposition eingetragen worden. Abb. 5 lässt ersehen: stark feuchtigkeitsempfindlich sind die borsäurereichsten Gläser mit mehr als 80% B_2O_3 , und dies um so mehr, je ärmer an BeO (vgl. 19 und 11) bzw. bei gleichem BeO-Gehalt, je ärmer an Li_2O sie sind (vgl. 11 und 14). Die übrigen Gläser mit B_2O_3 -Gehalten zwischen 80 und 68% sind durch ungleich höhere Beständigkeit gekennzeichnet; die innerhalb einer Größenordnung liegenden, untereinander wenig unterschiedlichen Gewichtszuwächse lassen vorerst noch keine näheren Beziehungen zu den Glaszusammensetzungen erkennen. Auch ist wohl die eingeschlagene Untersuchungsmethode zu roh und nicht frei genug von Fehlereinflüssen, als daß aus den

geringen Unterschieden weitergehende Schlüsse erlaubt wären. Immerhin muß hervorgehoben werden, daß auch die relativ widerstandsfähigen $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläser in ihrer Resistenz gegen Atmosphärlinen technischen Silikat- bzw. Borsilikatgläsern immer noch wesentlich unterlegen sind.

Glas 19, HERTZRÜCKENS (l. c.) Forderung nach einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung angepaßt, erweist sich mit $\Delta = 4,99\%$ als viel unbeständiger

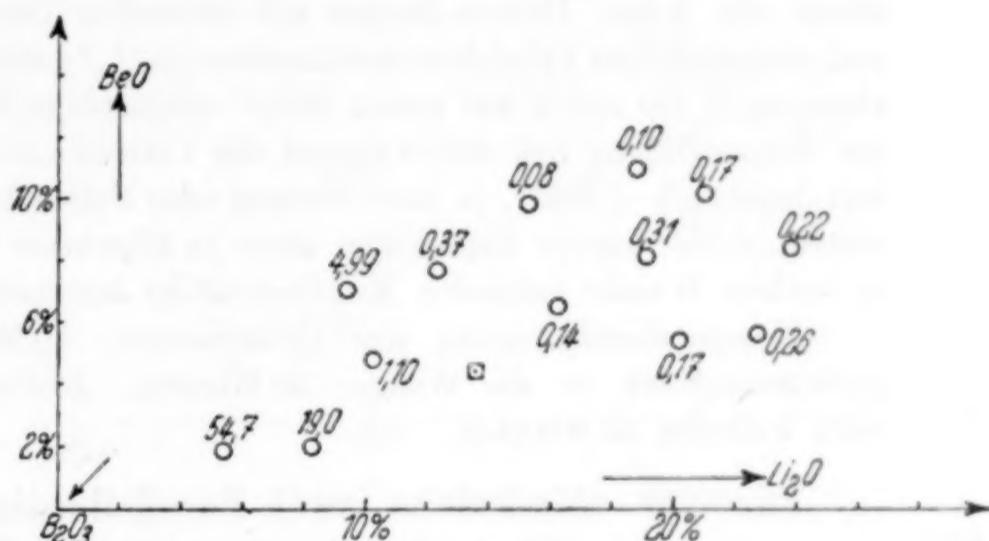


Abb. 5. Chemische Resistenz. Gewichtszunahme in % nach 30 Tagen

als die anderen Gläser des Systems, wonach die vom russischen Autor vertretene Behauptung also nicht stichhaltig ist. Auch das von SCHLEEDE und WELLMANN (l. c.) dargestellte Glas, im Diagramm mit \square eingezeichnet, soweit seine Zusammensetzung mit $13,6\% \text{Li}_2\text{O}$ u. $4,4\% \text{BeO}$ überhaupt zutrifft (vgl. Einleitung), fällt nicht in das Bereich günstiger Resistenz.

B. Die Dichten der Gläser

Die Dichten der Gläser wurden in üblicher Weise pyknometrisch gemessen; als Füllflüssigkeit diente dabei ein mehrfach fraktioniertes Toluol vom schmalen Siedebereich $109,8-110,2^\circ$; $\rho_{25^\circ} = 0,86085$. Da die Gläser nicht in Grieß- oder Pulverform, sondern in Gestalt größerer riß- und hohlraumfreier ausgewählter Bruchstücke (jeweils etwa 3—4 g) in die Pyknometer eingewägt wurden, sich mit Toluol einwandfrei und in der Regel ohne anhaftende Luftblasen benetzten, letztere allenfalls bei der Ähnlichkeit der Brechungsverhältnisse der Gläser und des Toluols unschwer zu erkennen und zu beseitigen waren, erübrigte sich die etwas umständlichere Toluoleinfüllung und Substanzentlüftung unter Vakuum.

Durchführung und Auswertung bedürfen, weil allbekannt, keiner weiteren Erläuterung; nur einige Besonderheiten unserer Arbeitsweise sollen kurz erwähnt werden:

Wir benutzten Pyknometergefäße üblicher Gestalt (6—7 cm³ Inhalt), nur mit der durch Herrn Kollegen BOETIUS angeregten Abänderung, daß die Abschlußkappe nicht wie anderweit auf den oberen Teil des mit Kapillare versehenen Schliffstopfens aufgepaßt war, sondern den Hals des Pyknometergefäßes selbst umschloß, an dem sich unterhalb des Halses der Schliffkonus für die Kappe befand (Abb. 6)

— auf diese Weise wird das sonst unvermeidliche Abdunsten von Toluol aus dem Schliffverschluß des Pyknometers beim Aus temperieren vor der Wägung praktisch vollständig verhindert.



Abb. 6.
Pyknometer-
gefäß

Als — nicht automatisch gesteuerter — Thermostat diente ein hoher DEWAR-Becher mit intensiver Durchrührung und eingehängtem Präzisionsthermometer (in $1/50^{\circ}$ geteilt, Lupenablesung!); die zuvor auf genau $25,00^{\circ}$ eingespielte Temperatur der Wasserfüllung ließ sich während der Versuche mit Leichtigkeit innerhalb $\pm 0,02^{\circ}$, je nach Steigen oder Fallen des Thermometers, durch kurzes Eintauchen eines in Eiswasser oder eines in heißem Wasser ruhenden Kupferstreifens konstant halten.

Temperaturinstellung des Pyknometers: 40 Min., Temperaturausgleich in der Waage: 30 Minuten, Kontrollwägung nach weiteren 15 Minuten.

Die aus mindestens zwei Parallelbestimmungen gewonnenen $\rho_{25^{\circ}}$ -Werte der einzelnen Gläser differieren um weniger als eine Einheit in der dritten Dezimalstelle, so daß die Unsicherheit der in Tabelle 4 zusammengestellten Mittelwerte in die vierte Stelle zu liegen kommt.

Tabelle 4
Dichtemessungen

Glas	$\rho_{25^{\circ}}$	Glas	$\rho_{25^{\circ}}$	Glas	$\rho_{25^{\circ}}$
3	2,2345	17	2,2540(!)	21	2,2512
4	2,2537	18	2,2015	28	2,2709
6	2,2526	19	2,1642	29	2,2607
11	2,0967	20	2,1509	30	2,2600
14	2,0138				

Den Gang der Dichten von 2,00—2,27 in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung veranschaulicht die Einzeichnung der Werte an die Punkte des Zustandsdiagramms (Abb. 7).

Daraus sind in Annäherung folgende qualitativen Zusammenhänge zu erkennen:

die Dichte steigt merklich an bei gegebenem BeO : Li₂O-Verhältnis mit sinkendem Borsäuregehalt, ebenso bei konstantem BeO-Gehalt mit wachsendem Li₂O-Anteil;

sie nimmt in schwächerem Maße zu mit ansteigendem BeO-Anteil bei gegebenem Li₂O-Gehalt.

Glas 17 mit seinem zu niedrig erscheinenden $\rho = 2,2540$ fällt aus der Reihe; wahrscheinlich ist versehentlich zur Bestimmung statt gekühlten Glases eine abgeschreckte Probe benutzt worden; die Dichte hängt, wie andere Eigenschaften der Gläser, wesentlich von der Art der Abkühlung ab, ein abgeschrecktes Glas weist unter Umständen eine geringere Dichte als ein gekühltes auf¹⁾.

Irgendwelche quantitativen Beziehungen zwischen Dichte und Glaszusammensetzung können mangels umfangreicherer Beobach-

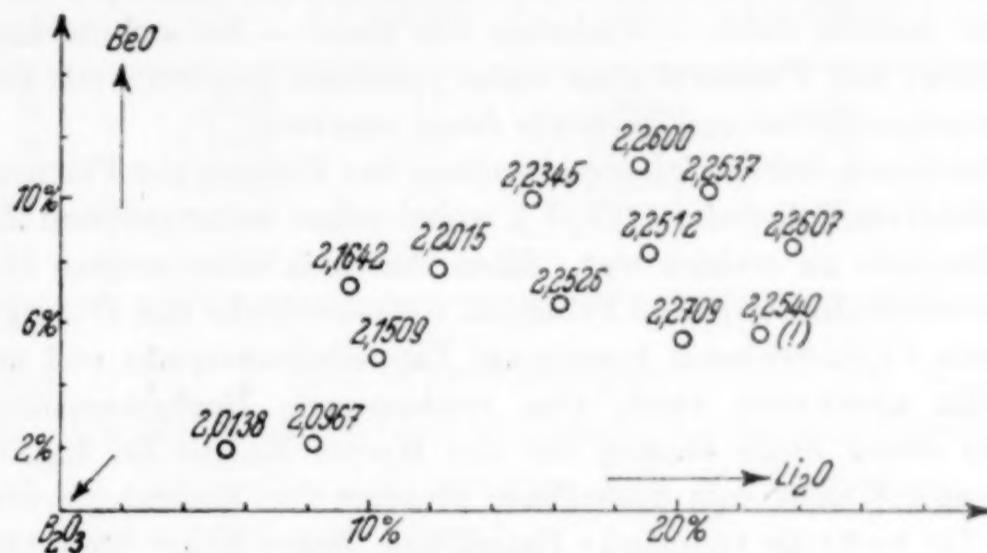


Abb. 7. Dichten der Gläser

tungsmaterials unter entsprechendem Zuschnitt der Probeschmelzen (systematische Variation der Zusammensetzung) vorerst noch nicht erörtert werden.

C. Die Brechungsindices n_D der Gläser (nach Messungen von JOHANNES ADAM)

Zur Bestimmung der Brechungskoeffizienten bedienten wir uns an Stelle der Immersionsmethode der direkten goniometrischen Messung an Prismenschliffen, zumal von den Gläsern für die Prüfung der Röntgendifurchlässigkeit ohnehin planparallele Platten geschliffen werden mußten und uns andererseits vom Mineralogisch-Geologischen Institut der hiesigen Hochschule (Direktor: Prof. E. RIMANN) ein gutes Goniometer in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurde. Herrn Dr. SCHEIDHAUER sind wir für seine wertvolle Beratung und bereitwillige Unterstützung bei der Durchführung zu besonderem Dank verbunden.

Herstellung der planparallelen Platten und der Prismen. Auf das Format solcher Platten waren vorsorglich die Gießformen zugeschnitten. Beim Schleifen planparalleler Platten von je zwei unterschiedlichen Dicken (etwa 1 und 2 mm) aus den rohen Gußkörpern mußte wegen der Wassersensitivität der Gläser, abweichend von den Gepflogenheiten der Glas- und

¹⁾ Vgl. C. A. BECKER, Sprechsaal 67 (1934), 153.

Mineralschleiftechnik, als Suspensionsmittel für das Schleifmaterial (zweckmäßig Schmirgel ziemlich feiner Körnung in ansteigender Mahl- bzw. Schlämmfeinheit bis zu sogenanntem 200 Minuten-Schlämmeschmirgel, Fa. Dujardin, Düsseldorf) eine indifferente Flüssigkeit, nämlich ein Paraffin-Petroleumgemisch benutzt werden. Als Unterlagen dienten für den ersten groben Anschliff eine geschlichtete Eisenplatte, für die weiteren Schleifstufen bis zum allerfeinsten Mattschliff Spiegelglasplatten. War die eine Seite bis zur feinsten Mattierung gediehen, wurde diese mit Pizein auf einen dicken quadratischen Glasscherben aufgekittet und von der anderen Seite — wiederum von Hand — bis auf die ungefahre gewünschte Dicke und Planparallelität unter ständiger Kontrolle mit der Schraublehre heruntergeschliffen und ebenfalls feinst mattiert.

Überraschende Schwierigkeiten bereitete das Polieren der Flächen mit ebenfalls ölangeteigtem Poliermittel (Cr_2O_3), wobei selbst unter größtem Zeitaufwand keine Politurglätte zu erzielen war. Allem Anschein nach stellten sich dem die Benetzungsverhältnisse zwischen Poliergut, Glasoberfläche und Öl entgegen. Erst mit wäßrigem Cr_2O_3 -Schlamm konnte auf Pappelholzunterlage und anschließend auf Polierfilz unerwartet rasch eine vollkommene Hochglanzpolitur erreicht werden. An dieser Stelle danken wir den Herren Kustos Dr. Ing. W. FISCHER und Präparator GERTH vom Staatlichen Museum für Mineralogie und Geologie in Dresden für wertvolle technische Ratschläge. Herrn ERNST SCHALLER für seine tätige Mithilfe bei der zeitraubenden Schleifarbeit.

An den Rändern der 2-mm-Platten wurden anschließend die Keilflächen mit einem Winkel von etwa 30° für die n_D -Messungen angeschliffen. Da diese aber bei der Schleifarbeit aus freier Hand, lediglich unter Anhalt an eine Winkellehre nicht entfernt plan ausfielen (erkenntlich im Goniometer an völlig verschwommenen Signalreflexen!), bedienten wir uns des von WÜLFING¹⁾ angegebenen Schleifapparates, bestehend aus Schleifdreifuß mit Libelle und Kristallträger zum Herstellen orientierter Schliffe, wobei an letzterem mittels Canadabalsam ein Stück Objektträger, darauf die anzuschleifende Glasplatte und auf diese wieder zum Schutz der polierten Planfläche eine dünne Glasscheibe aufgekittet war. Unter ständiger Einregulierung der Wasserwaage konnten mittels dieses Gerätes über die gesamte Skala vom rohen Vorschliff bis zum feinsten Mattschliff die schmalen Prismenflächen angebracht und schließlich poliert werden, deren Güte meist schon nach einmaliger Schleifprozedur durch einwandfreie Reflexe ausgewiesen wurde.

Ausführung der n_D -Messungen. In üblicher Weise wurden die Messungen an einem einkreisigen Reflexionsgoniometer (Modell II, Fa. Fueß, Berlin) im Licht einer Monochromatlampe (Na-Spektrallampe, E. Leitz, Wetzlar) in der Reihenfolge vorgenommen: Fixierung und Grobjustierung des Prismas auf dem Objekttisch des Goniometers, Feinjustierung des Prismas mit Hilfe des waagerecht gestellten Signals, Messung des Prismenwinkels ϱ bei senkrecht gestelltem Signal, Bestimmung der minimalen Ablenkung δ , Auswertung nach

$$n_D = \frac{\sin(\varrho + \delta)/2}{\sin \varrho/2}.$$

¹⁾ Vgl. ROSENBUSCH-WÜLFING, Mikroskopische Physiographie der Minerale u. Gesteine, Bd. I, 1. Hälfte, S. 27f. 5. Aufl. Stuttgart 1921/24.

An jedem Glas wurden zwei oder mehr unabhängige Messungen durchgeführt. Die einzelnen Winkelgrößen streuten zumeist innerhalb 1', maximal innerhalb 2', woraus sich in den n_D -Werten Übereinstimmung in der 3. und Abweichungen erst in der 4. Dezimalstelle ergaben. Die Mittelwerte sind in Tabelle 5 zusammengestellt und, wie gewohnt, in das Zustandsdiagramm Abb. 8 eingetragen, sie bewegen sich zwischen 1,4980 und 1,5608.

Tabelle 5
Brechungsindices n_D

Glas	n_D	Glas	n_D	Glas	n_D
3	1,5523	17	1,5605	21	1,5574
4	1,5593	18	1,5380	28	1,5579
6	1,5533	19	1,5300	29	1,5608
11	1,5147	20	1,5300	30	1,5566
14	1,4980				

stimmung in der 3. und Abweichungen erst in der 4. Dezimalstelle ergaben. Die Mittelwerte sind in Tabelle 5 zusammengestellt und, wie gewohnt, in das Zustandsdiagramm Abb. 8 eingetragen, sie bewegen sich zwischen 1,4980 und 1,5608.

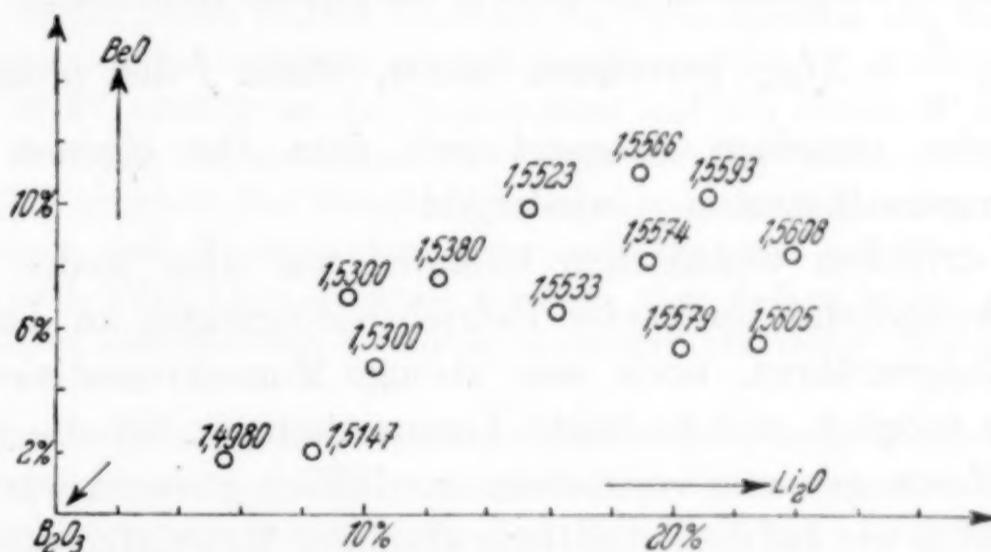


Abb. 8. Brechungsindices n_D der Gläser

Aus der graphischen Darstellung sind deutlich folgende Abhängigkeiten des Brechungsindex n_D von der Glaszusammensetzung herauszulesen:

n_D nimmt stark zu mit sinkendem B_2O_3 -Gehalt, insbesondere bei konstantem $\text{BeO} : \text{Li}_2\text{O}$ -Prozentverhältnis sowie mit zunehmendem Li_2O — bei gleichbleibendem BeO -Gehalt;

n_D wächst wenig an mit steigendem BeO - bei gleichem Li_2O -Gehalt sowie mit zunehmendem Li_2O - bei gleichem B_2O_3 -Anteil.

D. Die Durchlässigkeit der Gläser für Röntgenstrahlung

Die Messung der Röntgendifurchlässigkeit unserer Gläser wurde im Röntgeninstitut der hiesigen Hochschule ausgeführt; Herrn Prof. G. WIEDMANN danken wir verbindlich für die uns eingeräumte Benutzung seiner Institutseinrichtungen, ihm und Herrn Dr. FREYER insbesondere für alle hilfsbereite Unterstützung bei unserer Arbeit.

Ursprünglich beabsichtigten wir exakte Durchlässigkeitsbestimmungen an einer streng monochromatischen Strahlung unter hinreichend konstanten Emissionsbedingungen, um die einzelnen Gläser durch absolute Daten, nämlich ihre Massenschwächungskoeffizienten $\frac{\mu}{\rho}$ kennzeichnen zu können, und die experimentellen Bestimmungen von $\frac{\mu}{\rho}$ (ρ = Dichte des Glases, μ (linearer Schwächungskoeffizient) $= \frac{1}{x} \ln \frac{J_0}{J}$, wobei J_0 die Grundintensität der Strahlung, J diejenige nach Durchgang durch die Schichtdicke x bedeuten) mit den Werten zu vergleichen, die sich für die gleiche Wellenlänge nach der Beziehung $\frac{\mu}{\rho} = \sum f \mu_m$ berechnen lassen, worin f den prozentischen Anteil jeder einzelnen Atomart mit dem ihr eigenen Massenschwächungskoeffizienten μ wiedergibt¹⁾.

Aus örtlichen technischen Gründen war aber weder die Einhaltung weitgehend konstanter Betriebsbedingungen an den verfügbaren Röntgenröhren, noch eine strenge Monochromatisierung der Strahlung möglich, welche beide Voraussetzungen für die geplanten exakten Messungen von vornherein unerlässlich gewesen wären. Vielmehr mußten wir auf die Ermittlung absoluter Materialkonstanten verzichten und uns auf orientierende Messungen zum Vergleich der Gläser untereinander und mit zwei weiteren Werkstoffen (Uviolglas SCHOTT u. Gen., Jena, und Aluminium) unter Feststellung der prozentischen Schwächungen bzw. Durchlässe bei 1 mm Schichtdicke beschränken.

Durchführung der Messungen: Die — wie oben geschildert — geschliffenen und polierten planparallelen Probeplatten von etwa 1 mm und 2 mm Dicke wurden in Messingrahmen (50 × 50 mm) mit entsprechendem quadratischen Ausschnitt (20 × 20 mm) mittels Klebwachs eingekittet. Zur Messung wurden diese Rahmen durch Einschieben in hierfür vorgesehene Führungsleisten so an einer starken, vor der Röntgenröhre ortsfest angebrachten Messingplatte mit zentraler Bohrung von 5 mm Durchmesser als Durchtrittsblende für die Strahlung befestigt, daß das Strahlenbündel zentral und senkrecht durch die Glasplatte stoßen mußte. Auf diese Weise war die Stellung der Messingrahmen

¹⁾ Vgl. auch C. GOTTFRIED, Glastechn. Ber. 8 (1930), 283.

und damit der Glasproben gegenüber dem Strahlengang von vornherein fixiert und reproduzierbar. Nach Auflegen einer Kartonschablone mit einem der Blendenöffnung entsprechenden Kreisausschnitt konnten für die eingekitteten Glasplatten an verschiedenen Punkten des durchleuchteten Feldes mittels einer Präzisionsschraublehre mit Kugelspitzen (Zeiß, Jena) die Dicken abgegriffen und daraus die mittlere Plattenstärke berechnet werden.

Zur Intensitätsmessung wurde ein Ionometer nach WULFF (Koch & Sterzel, Dresden) benutzt, das wiederum ortsfest so vor die Röhre montiert war, daß die Ionisationskammer stets in unverändertem senkrechten Abstand vom Glasfenster durch den Strahlengang getroffen wurde. Gemessen wurden mittels Stoppuhr die Zeiten t , die der Elektrometerfaden nach zuvoriger statischer Aufladung zum Durchlaufen eines festgelegten Skalenintervales benötigt, wobei die Abklingungszeit angenähert umgekehrt proportional der Intensität zu setzen ist: $J = \text{const}/t$ bzw. die Grundintensität ohne zwischengeschaltetes Glasfenster $J_0 = \text{const}/t_0$. Daraus folgt: $J/J_0 = t_0/t = D$, die relative Durchlässigkeit bei der vorliegenden Schichtdicke und: $1 - D = 1 - t_0/t = S$, die relative Schwächung.

Die orientierenden Durchlässigkeitsmessungen wurden einmal an einer polychromatischen Strahlung (Wolframbremsstrahlung mit $\lambda_{\text{max}} \sim 0,4 \text{ \AA}$), zum andern an einer vorwiegend, wennschon nicht vollständig monochromatischen Strahlung (Elektronenröhre mit Kupfer-Antikathode, Nickelfilter, Cu K α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) vorgenommen. In beiden Fällen wurden innerhalb der Versuchsreihen alle Betriebsdaten durch ständiges Nachregulieren der Röhrenspannung (40 kV effektiv an der Wolframröhre, 35 kV effektiv an der Kupferröhre) und des Glühkathodenheizstromes unter Kontrolle des statischen Voltmeters bzw. der Milliampereanzeige für den Stromfluß innerhalb der Röntgenröhren zum Ausgleich der selbst in den günstigsten Tages- und Nachtstunden unvermeidlichen und störenden Netzschwankungen nach Möglichkeit konstant gehalten, ohne daß es freilich gelang, über einen gewissen Zeitraum eine Strahlung annähernd konstanter Intensität zu erzielen.

Beispielsweise streuten trotz aller genannten Maßnahmen mehrere aufeinander folgende Messungen am gleichen Objekt innerhalb einer Spanne von etwa 4—5%, zu der neben den Intensitätsschwankungen auch noch die relative Ungenauigkeit der Ionometerablesungen beitrug. Deshalb mußten sämtliche Einzelmessungen je zehnfach wiederholt und aus den Wertereihen die Mittel genommen werden; außerdem wurden vor und nach den Absorptionsmessungen an zwei Gläsern bzw. Vergleichsobjekten die t_0 -Größen (Grundintensität) mit je 10 Werten aufgenommen, um erstere auf das Gesamtittel von t_0 beziehen zu können. Unter diesen besonderen Obachten durfte immerhin eine weitere Einengung der Fehlergrenze erwartet werden.

Zum unmittelbaren Vergleich der Durchlässigkeiten der einzelnen Gläser hätten deren Probeplatten in übereinstimmender Dicke von genau 1 oder 2 mm vorliegen müssen, was schleiftechnisch nur ungenau und mit gewissen Abweichungen zu verwirklichen war. Deshalb wurde aus den an einem Plattenpaar (x_1 , x_2) gemessenen Intensitäten bzw. Zeiten t_1 und t_2 die Abklingungszeit t bei einer Standardschichtdicke x (= 1 mm) in folgender Weise ausgewertet:

$$\text{nach } \mu = \frac{1}{x} \ln \frac{J_0}{J} \text{ und } \frac{J_0}{J} = \frac{t}{t_0} \text{ gilt } \mu = \frac{1}{x_1} \ln \frac{t_1}{t_0} = \frac{1}{x_2} \ln \frac{t_2}{t_0} = \frac{1}{x} \ln \frac{t}{t_0};$$

daher ergibt sich durch einfache Umrechnung für t die Beziehung

$$\log t = \frac{\log t_1 \cdot (x_2 - x) - \log t_2 (x_1 - x)}{x_2 - x_1}.$$

Eine solche Interpolation innerhalb eines Wertepaars ist streng genommen nur bei Messungen mit monochromatischer Strahlung angängig, da die Materialkonstante μ zugleich eine Funktion von λ ist, d. h. die einzelnen Wellenlängen verschieden geschwächt werden. Dennoch glaubten wir, in genannter Weise interpolieren zu dürfen, da bei allen Gläsern und Vergleichsobjekten eine der beiden Plattenstärken der Bezugsschichtdicke = 1 mm nahe kam und daher selbst im ungünstigsten Fall der Bremsstrahlung der in Kauf genommene Fehler zweifellos weit unterhalb der sonstigen Unsicherheit der Messungen liegen mußte.

Von der Wiedergabe einzelner Meßdaten und Auswertungen absehend, sind in Tabelle 6 als Endergebnisse die prozentischen Durchlässigkeiten bzw. Schwächungen jeweils auf ganze Prozente abgerundet,

Tabelle 6
Prozentische Durchlässigkeiten bzw. Schwächungen für W- und Cu K_{α} -Strahlung

Glas	W-Bremsstrahlung		Cu K_{α} -Strahlung		Glas	W-Bremsstrahlung		Cu K_{α} -Strahlung	
	D	S	D	S		D	S	D	S
3	81	19	71	29	20	80	20	—	—
4	85	15	69	31	21	81	19	71	29
6	80	20	72	28	28	84	16	71	29
11	79	21	—	—	29	80	20	73	27
14	83	17	—	—	30	82	18	71	29
17	81	19	71	29	Uviol-glas	35	65	34	66
18	82	18	71	29					
19	77	23	—	—					
					Al-Blech	31	69	34	66

bei 1 mm Schichtdicke für W-Brems- und Cu K_{α} -Strahlung zusammengestellt. Weiterhin sind die D -Werte beider Reihen ins Dreistoffdiagramm (Abb. 9) eingetragen. Zur Beurteilung der Fehlerspanne wurden am Aluminiumblech (Bremsstrahlung) die Meßreihen besonders gehäuft. Die einzelnen Werte von D streuen zwischen 30,1 und 31,1%, also innerhalb 3% absolut. Eine gleiche maximale Unsicherheit dürfte auch den D - und S -Werten der Gläser anhaften.

Wie die Zusammenstellung zeigt, gehen die maximalen Abweichungen in den gemessenen Durchlässigkeiten der $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläser zwar über die Meßfehlergrenze hinaus, in der Regel aber fallen die Unterschiede selbst zwischen sehr abweichend zusammengesetzten Gläsern noch unter sie; die Messungen sind noch zu roh, als daß aus

ihnen feinere Beziehungen zwischen Glaszusammensetzung und Schwächungsverhalten herausgelesen werden könnten. Mit Sicherheit aber darf ihnen bereits entnommen werden:

1. daß die untersuchten $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}$ -Boratgläser eine wesentlich höhere Durchlässigkeit für Röntgenstrahlung besitzen als das durch

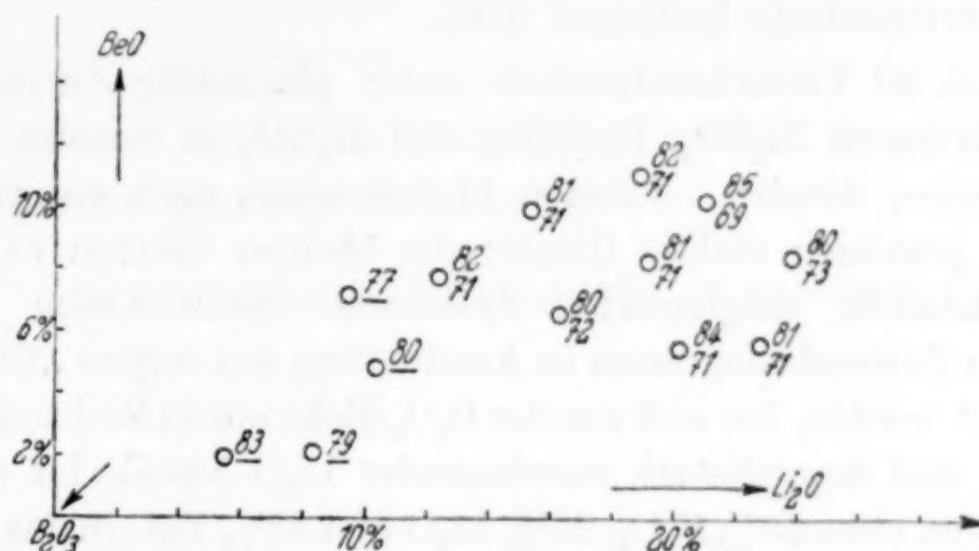


Abb. 9. Durchlässigkeit der Gläser für Röntgenstrahlung
Obere %-Zahl für W-Bremsstrahlung, untere für CuK_α-Strahlung

seine geringe UV-Absorption bekannte Uviolglas, ein Borosilikatglas, und das vielfach zu Fenstern an Röntgenröhren benutzte Aluminium;

2. daß die einzelnen Gläser — und unter ihnen vor allem die durch relativ gute Resistenz gekennzeichneten und daher technisch am besten verwertbaren Gläser des engeren Bereiches 3, 6, 28, 17, 29, 30 — in ihrer Röntgendurchlässigkeit praktisch nur wenig differieren;

3. daß die Schwächung mit wachsender Wellenlänge zunimmt.

Den Herren cand. chem. JOHANNES RASCHER und stud. chem. JOHANNES ADAM danken wir für ihre experimentelle Mitarbeit an einzelnen Fragen, Herrn ADAM überdies für die sorgfältige Herstellung sämtlicher Abbildungen.

Der Gesellschaft der Freunde und Förderer der Technischen Hochschule Dresden sind wir für die Anschaffung vieler Geräte zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Zum Erschmelzen und Gießen von Gläsern des Dreistoffsystems $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ im kleinen Laboratoriumsmaßstab wurde eine geeignete Versuchstechnik ausgebildet.

2. Zur Analyse von Li-Be-Boratgläsern wurde ein zweckmäßiges Verfahren in zwei getrennten Gängen ausgearbeitet, deren einer nach Abscheidung des Berylliums der Bestimmung der Borsäure gilt, während im anderen nach Verflüchtigung der Borsäure die Sulfatsumme beider Metalloxyde erfaßt und anschließend BeO nach der Ammonnitritmethode bestimmt wird.

3. Von 30 Versuchsschmelzen unter planmäßig variierten Ansätzen, zu denen Li_2CO_3 , $\text{Be}(\text{OH})_2$ und H_3BO_3 in reinster Form als Komponenten dienten, lieferten 13 Schmelzen nach entsprechender Kühlung praktisch stabile Gläser; die übrigen führten zu teilweise oder vollständig entglasenden Systemen. Nach diesen Befunden konnte im Zustandsdiagramm in Annäherung das engere „Glasgebiet“ abgegrenzt werden, das sich von der B_2O_3 -Ecke aus in Richtung steigender BeO- und doppeltstark zunehmender Li_2O -Anteile bis zu Grenzgehalten von etwa 65% B_2O_3 , 25% Li_2O und 13% BeO in das Dreiecksfeld erstreckt.

4. Die kristallinen Abscheidungen der übrigen Schmelzen konnten zum Teil röntgenographisch identifiziert werden, und zwar als Lithiummonoborat (LiBO_2), Lithiumtetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) bzw. ein bisher unbekanntes Berylliumorthoborat ($3\text{BeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), auf dessen Reindarstellung, chemische Kennzeichnung und kristallographische Beschreibung sich anschließende Untersuchungen bezogen.

5. Die 13 Gläser wurden auf ihre chemische Resistenz und auf einige physikalische Eigenschaften untersucht.

6. Vergleichsdaten für die Widerstandsfähigkeit der Gläser gegen Atmosphärieren wurden gewonnen durch Exposition der auf eine einheitliche obere Korngrenze gesiebten Glaspulver über einem Dampfdruckpuffersystem und zeitliche Verfolgung der Gewichtszunahmen. Die B_2O_3 -reicherer Gläser erleiden stärkeren Angriff, während eine in einem engeren Bereich liegende Gruppe mit höherem Basengehalt verhältnismäßig gute und unter sich wenig abweichende, wennschon Silikatgläsern stark unterlegene Resistenzen aufweist.

7. Die Dichten ρ_{25° der Gläser (pyknometrisch bestimmt) bewegen sich zwischen 2,01 und 2,27, die — goniometrisch vermessenen — Brechungsindices n_D zwischen 1,50 und 1,56. Hinsichtlich der Abhängigkeit beider Größen von der Glaszusammensetzung war vorläufig qualitativ festzustellen, daß ρ wie n_D mit sinkendem B_2O_3 - und mit steigendem Li_2O -Gehalt merklich, mit zunehmendem BeO-Gehalt in viel schwächerem Maße zunehmen.

8. An planparallelen Platten wurden für 1 mm Schichtdicke vergleichsweise die Röntgendurchlässigkeiten der Gläser an W-Bremsstrahlung und an CuK_α -Strahlung ionometrisch gemessen; unter einander differieren sie nur wenig, sind aber mehrfach größer als die entsprechenden D -Werte der Vergleichsobjekte Uviolglas und Aluminium.

Dresden, Technische Hochschule, Institut für Anorganische und Anorganisch-technische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1942.

Berichtigung

zu der Arbeit von B. ADELL:

„Über die gegenseitige Umwandlung der Sulfato- und Aquopentammin-kobalt(III)-sulfate in schwach schwefelsauren wäßrigen Lösungen.“

[Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942), 251].

Seite 259, Zeile 21 von oben: 0,80 statt 1,80,
„ 8 von unten: 859,3 statt 858,3,
„ 16 von unten: 776 statt 7766;

Seite 261, „ 15 von oben: $\alpha' + \alpha''$ statt $\text{H}' + \text{H}''$;

Seite 262, „ 1 von oben: $(k_0')_n$ statt (k_0') ;

Seite 252 bei Abb. 1 ist zuzufügen:

Neutrales Sulfatopurpleosulfat: ausgezogene Kurve

Neutrales Roseosulfat: gestrichelte Kurve

Ferner muß es auf Seite 253 und 254 statt NORGES: NOYES heißen.

Register für die Bände 247—249

(Bearbeitet von P. Ehrlich, Danzig-Langfuhr)

Autorenregister

Äes, V., 1941, 247, 190. Zur Bestimmung von Ionengewichten nach der Dialysenmethode. 2. Fehlerquellen der Meßmethode (m. A. v. Kiss).

Adell, Birger, 1942, 249, 251. Über die gegenseitige Umwandlung der Sulfato- und Aquopentamminkobalt(III)-sulfate in schwach schwefelsauren, wäßrigen Lösungen.

— 1942, 249, 385. Druckfehlerberichtigung z. d. vorst. Arbeit.

Bade, Heinz, 1941, 248, 45. Die Eigenschaften von Kupfer-Nickel-Legierungen bei der Katalyse des Ameisensäuredampfzerfallen. (Katalytische Untersuchungen an Legierungen VIII) (m. G. Rienäcker).

Bathe, A., 1942, 249, 88. Über die Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze. IV. Beiträge zur Chemie des Silbers (m. R. Schenck, H. Keuth u. S. Süss).

Behrens, H., 1942, 249, 26. Über Metalcarbonyle. XLI. Die Bildung von Eisen-, Kobalt- und Nickelcarbonyl durch Hochdrucksynthese aus Halogeniden in vergleichender Darstellung (m. W. Hieber u. U. Teller).

Benrath, Alfred, 1941, 247, 147. Über die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperaturen oberhalb von 100°. III.

— 1942, 249, 245. Über die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen bei Temperaturen oberhalb von 100°. IV.

Biltz, Wilhelm, 1941, 248, 172. Notiz über MoS_3 (m. A. Köcher).

— 1941, 248, 209. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 99. Über Phosphide von Wolfram, Molybdän und Chrom (m. F. E. Faller, K. Meisel u. M. Zumbusch).

— 1941, 248, 313. Nachruf für Walther Nernst (m. O. Hönigschmid u. W. Klemm).

— 1942, 249, 1. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 100. A. Das System Vanadium/Phosphor (m. M. Zumbusch). B. Das System Niob/Phosphor (m. A. Reinecke, F. Wiechmann u. M. Zumbusch). C. Ein Vergleich der Phosphide von Vanadium, Niob und Tantal (m. M. Zumbusch).

Birkenbach, L., 1941, 247, 307. Zur Geschichte des Bromstickstoffes (m. M. Linhard).

Bittner, Christian, 1941, 247, 221. Der Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern. (Über Reaktionen fester Stoffe: 124. Mitteilung) (m. G. F. Hüttig u. Mitarbeitern).

Bock, Rudolf, 1942, 249, 146. Die Darstellung reiner Scandiumverbindungen (m. W. Fischer).

Bommer, Heinrich, 1941, 247, 249. Magnetochemische Untersuchungen. XL. Das magnetische Verhalten von Uranmetall und Urantetrachlorid.

— 1941, 248, 357. Zur Thermochemie der seltenen Erden. I. Die Lösungswärmen der Metalle der seltenen Erden (m. E. Hohmann).

— 1941, 248, 373. Zur Thermochemie der seltenen Erden. II. Die Lösungs- und Bildungswärmen der wasserfreien Chloride der seltenen Erden (m. E. Hohmann).

— 1941, 248, 383. Zur Thermochemie der seltenen Erden. III. Die Lösungs- und Bildungswärmen der wasserfreien Jodide der seltenen Erden (m. E. Hohmann).

— 1941, 248, 397. Über die Einordnung des Yttriums in die Reihe der Lanthaniden.

Brauer, Georg, 1941, 248, 1. Die Oxyde des Niobs.
— 1941, 248, 405. Röntgenuntersuchungen an Magnesiumamalgamen. I. (m. R. Rudolph).
— 1942, 249, 325. Die Kristallstruktur des Thoriumsilicids ThSi_2 (m. A. Mitius).

Breuer, Waldemar, 1942, 249, 134. Über Reaktionen fester Stoffe: 126. Mitteilung. Über die Entgasung fester Stoffe (m. G. F. Hüttig u. H. Theimer).

Brintzinger, H., 1941, 248, 345. Kobalt(II)- und Chrom(III)-Monoäthanolamin-Komplexe (m. B. Hesse).
— 1941, 248, 351. Äthanolammonium- und Chloräthylammoniummetallchloride (m. B. Hesse).
— 1942, 249, 113. Kupfer-, Nickel- und Uranylverbindungen der Äthylendiamintetraessigsäure (m. G. Hesse).
— 1942, 249, 299. Salze und Komplexverbindungen der Nitrilotriessigsäure (m. G. Hesse).

Brugger, Fr., 1942, 249, 263. Die Komplexe des Titans mit aromatischen Oxyverbindungen und seine photometrische Bestimmung mittels Chromotropsäure (m. A. v. Endrédy).

Cambi, Livio, 1941, 247, 22. Über die Nitrososalze der Eisenreihe.
— 1941, 247, 33. Über die Nitrososalze der Eisenreihe. Entgegnung auf die Bemerkungen von W. Hieber und R. Nast.

Csokán, P., 1941, 247, 205. Zur Lichtabsorption von Nickelrhodanidlösungen. 2. Nichtwässerige Lösungen (m. A. v. Kiss).

Danz, W., 1941, 247, 131. Die Löslichkeit von Deuterium in festem Nickel (m. A. Sieverts).

Diener, K., 1941, 248, 319. Basische Aluminiumchloride (m. H. W. Kohlschütter, P. Hantelmann u. H. Schilling).

Dreyer, H., 1942, 249, 119. Über einige Salze des Indiums. I. (m. F. Ensslin).

Ehrlich, Paul, 1941, 247, 53. Lösungen von Sauerstoff in metallischem Titan.
— 1942, 249, 219. Magnetochemische Untersuchungen XLII. Über den Magnetismus der Halogenwasserstoffe.

Endrédy, A. von, 1942, 249, 263. Die Komplexe des Titans mit aromatischen Oxyverbindungen und seine photometrische Bestimmung mittels Chromotropsäure (m. F. Brugger).

Ensslin, F., 1942, 249, 119. Über einige Salze des Indiums. I. (m. H. Dreyer).

Erber, W., 1941, 248, 32. Die Löslichkeit von Silberbromid in wäßriger Bromwasserstoffsäure. (Komplexverbindungen II).
— 1941, 248, 36. Die Löslichkeit von Silberjodid in wäßriger Jodwasserstoffsäure. (Komplexverbindungen III).

Faller, Friedrich Emil, 1941, 248, 209. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 99. Über Phosphide von Wolfram, Molybdän und Chrom (m. W. Biltz, K. Meisel u. M. Zumbusch).

Fehser, Rolf, 1941, 247, 221. Der Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern. (Über Reaktionen fester Stoffe: 124. Mitteilung) (m. G. F. Hüttig u. Mitarbeitern).

Fischer, Werner, 1941, 247, 333. Die Fällung von $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus ätherisch-wäßriger Salzsäure und ihre Bedeutung als Trennungsoperation (m. W. Seidel).
— 1941, 247, 367. Die Löslichkeit einiger Chloride und Doppelchloride in wäßriger Salzsäure als Grundlage von Trennungen (m. W. Seidel).
— 1941, 247, 384. Über das Lösevermögen von Salzsäure für Chloride.
— 1942, 249, 146. Die Darstellung reiner Scandiumverbindungen (m. R. Bock).

Forst, Peter von der, 1942, 249, 76. Gleichgewichtsstudien an erzbildenden Sulfiden. III (m. R. Schenck).

Franke, Bruno, 1941, 247, 161. Die Bildung von Calciumhydrosilikaten aus Calciumoxyd und Kieselsäuregel bei 300° und 350° und hohen Drucken. III. Mitteilung über hydrothermale Reaktionen (m. W. Jander).
— 1941, 247, 180. Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat.

Frers, J. N., 1942, 249, 281. Über ein natürliches periodisches System der Verbindungen. 3. Mitteilung.

Fuchs, H., 1941, 248, 243. Über Metallcarbonyle. XXXVII. Über Rhenium-halogeno-pentacarbonyle, ihre Bildungstendenz und Eigenschaften (m. W. Hieber u. R. Schuh).
 — 1941, 248, 256. Über Metallcarbonyle. XXXVIII. Über Rheniumpentacarbonyl (m. W. Hieber).
 — 1941, 248, 269. Über Metallcarbonyle. XXXIX. Aminsubstituierte Rheniumcarbonyle (m. W. Hieber).

Gjörling-Husberg, Anna Stina, 1941, 248, 121. Röntgenuntersuchung von Calcium/Wismutoxychloriden und -oxybromiden (m. L. G. Sillén).
 — 1941, 248, 135 Die Verbindungen BaBiO_2Cl und BaBiO_2Br (m. L. G. Sillén).

Goehring, Margot, 1941, 247, 277. Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung. 4. Mitteilung. Die Reaktionen zwischen Polythionsäuren und schwefliger Säure bzw. Thioschwefelsäure (m. H. Stamm u. O. Seipold).

Grimm, Ludwig, 1942, 249, 198. Zur Kenntnis der Dihalogenide des Titans und Vanadins (m. W. Klemm).
 — 1942, 249, 209. Magnetochemische Untersuchungen. XLI. Über das magnetische Verhalten der Dihalogenide des Titans und Vanadins (m. W. Klemm).

Halla, F., 1942, 249, 229. Über Boride von Molybdän und Wolfram (m. W. Thury).

Hannawald, Hugo, 1941, 247, 221. Der Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern. (Über Reaktionen fester Stoffe: 124. Mitteilung) (m. G. F. Hüttig u. Mitarbeitern).

Hantelmann, P., 1941, 248, 319. Basische Aluminiumchloride (m. H. W. Kohlschütter, K. Diener u. H. Schilling).

Hedvall, J. Arvid, 1941, 248, 229. Reaktionen unterhalb 800° in Pulvergemischen aus Kalk und einigen glastechnisch wichtigen Blei- und Mangansilikaten (m. N. Isakson, G. Lander u. S. Pålsson).

Hein, Fr., 1941, 248, 77. Über basische Wismutpermanganate (m. H. Holzapfel).
 — 1941, 248, 84. Umsetzungen von Metallorganoverbindungen mit Eisenpentacarbonyl und Eisencarbonylwasserstoff (m. H. Pobloth).
 — 1941, 248, 404. Zur Bemerkung von Herrn Hieber betr. Organometallcarbonyle.
 — 1942, 249, 293. Über Methylquecksilbereisentetracarbonyl (m. E. Heuser).

Heinz, Wilhelm, 1941, 247, 221. Der Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern. (Über Reaktionen fester Stoffe: 124. Mitteilung) (m. G. F. Hüttig u. Mitarbeitern).

Hennig, Walter, 1941, 247, 221. Der Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern. (Über Reaktionen fester Stoffe: 124. Mitteilung) (m. G. F. Hüttig u. Mitarbeitern).

Herrmann, Erich, 1941, 247, 221. Der Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern. (Über Reaktionen fester Stoffe: 124. Mitteilung) (m. G. F. Hüttig u. Mitarbeitern).

Hesse, B., 1941, 248, 345. Kobalt(II)- und Chrom(III)-Monoäthanolamin-Komplexe (m. H. Brintzinger).
 — 1941, 248, 351. Äthanolammonium- und Chloräthylammoniummetallechloride (m. H. Brintzinger).

Hesse, G., 1942, 249, 113. Kupfer-, Nickel- und Uranylverbindungen der Äthylen-diamintetraessigsäure (m. H. Brintzinger).
 — 1942, 249, 299. Salze und Komplexverbindungen der Nitrilotriessigsäure (m. H. Brintzinger).

Heuser, E., 1942, 249, 293. Über Methylquecksilbereisentetracarbonyl (m. F. Hein).

Hieber, W., 1941, 247, 31. Bemerkungen zur Abhandlung von L. Cambi „Über die Nitrososalze der Eisenreihe“ (m. R. Nast).
 — 1941, 248, 243. Über Metallcarbonyle. XXXVII. Über Rhenium-halogeno-pentacarbonyle, ihre Bildungstendenz und Eigenschaften (m. R. Schuh u. H. Fuchs).
 — 1941, 248, 256. Über Metallcarbonyle. XXXVIII. Über Rheniumpentacarbonyl (m. H. Fuchs).
 — 1941, 248, 269. Über Metallcarbonyle. XXXIX. Aminsubstituierte Rheniumcarbonyle (m. H. Fuchs).
 — 1941, 248, 276. Über Metallcarbonyle XL; vgl. R. Schuh.

Hieber, W., 1941, 248, 402. Bemerkungen zu der Abhandlung von F. Hein u. H. Pobloth: „Umsetzungen von Metallorganoverbindungen mit Eisenpentacarbonyl und Eisencarbonylwasserstoff“.

— 1942, 249, 26. Über Metalcarbonyle. XLI. Die Bildung von Eisen-, Kobalt- und Nickelcarbonyl durch Hochdrucksynthese aus Halogeniden in vergleichender Darstellung (m. H. Behrens u. U. Teller).

— 1942, 249, 43. Über Metalcarbonyle. XLII. Hochdrucksynthese von Schwermetallderivaten des Kobaltcarbonylwasserstoffs (gemischte Metalcarbonyle) (m. U. Teller).

— 1942, 249, 58. Über Metalcarbonyle. XLIII. Zur Charakterisierung der Carbonylwasserstoffe von Eisen und Kobalt und ihrer Metallderivate (m. U. Teller).

— 1942, 249, 308. Über anorganische Verbindungen des Stickoxyds. Vgl. F. Seel.

Hildebrandt, Herbert, 1941, 248, 52. Der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Kupfer-Platin-Mischkristallen in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Atomanordnung der Legierungen. (Katalytische Untersuchungen an Legierungen IX.) (m. G. Rienäcker).

Hirschbold-Wittner, Fr., 1941, 248, 72. Das Atomgewicht des Ytterbiums (m. O. Höngschmid).

Hnevovsky, Otto, 1941, 247, 221. Der Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern. (Über Reaktionen fester Stoffe: 124. Mitteilung) (m. G. F. Hüttig u. Mitarbeitern).

Höngschmid, O., 1941, 248, 72. Das Atomgewicht des Ytterbiums (m. F. Hirschbold-Wittner).

— 1941, 248, 313. Nachruf für Walther Nernst (m. W. Biltz u. W. Klemm).

Hofmann, U., 1941, 247, 65. Synthese von Magnesiumsilikat-Gelen mit zweidimensional regelmäßiger Struktur (m. H. Strese).

Hohmann, Emil, 1941, 248, 357. Zur Thermochemie der seltenen Erden. I. Die Lösungswärmen der Metalle der seltenen Erden (m. H. Bommer).

— 1941, 248, 373. Zur Thermochemie der seltenen Erden. II. Die Lösungs- und Bildungswärmen der wasserfreien Chloride der seltenen Erden (m. H. Bommer).

— 1941, 248, 383. Zur Thermochemie der seltenen Erden. III. Die Lösungs- und Bildungswärmen der wasserfreien Jodide der seltenen Erden (m. H. Bommer).

Holzapfel, H., 1941, 248, 77. Über basische Wismutpermanganate (m. F. Hein).

Hüttig, Gustav F., 1941, 247, 221. Der Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern. (Über Reaktionen fester Stoffe: 124. Mitteilung) (m. C. Bittner, R. Fehser, H. Hannawald, W. Heinz, W. Hennig, E. Herrmann, O. Hnevovsky u. J. Pecher).

— 1942, 249, 134. Über Reaktionen fester Stoffe: 126. Mitteilung. Über die Entgasung fester Stoffe (m. H. Theimer u. W. Breuer).

Isakson, N., 1941, 248, 229. Reaktionen unterhalb 800° in Pulvergemischen aus Kalk und einigen glastechnisch wichtigen Blei- und Mangansilikaten (m. J. A. Hedvall, G. Lander u. S. Pálsson).

Jander, G., 1942, 249, 65. Die Diffusionskoeffizienten der Chromat- und Polychromationen (m. H. Spandau).

Jander, Wilhelm, 1941, 247, 161. Die Bildung von Calciumhydrosilikaten aus Calciumoxyd und Kieselsäuregel bei 300° und 350° und hohen Drucken. III. Mitteilung über hydrothermale Reaktionen (m. B. Franke).

— 1941, 248, 105. Die Zwischenzustände, die bei der Bildung von Magnesiumvanadat im festen Zustand auftreten. (28. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen) (m. G. Lorenz).

Juza, Robert, 1941, 248, 118. Bemerkung zur Kristallstruktur des Cu₃N.

Keuth, H., 1942, 249, 88. Über die Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze. IV. Beiträge zur Chemie des Silbers (m. R. Schenck, A. Bathe u. S. Süss).

Kiss, Á. v., 1941, 247, 190. Zur Bestimmung von Ionengewichten nach der Dialysenmethode. 2. Fehlerquellen der Meßmethode (m. V. Ács).

— 1941, 247, 205. Zur Lichtabsorption von Nickelrhodanidlösungen. 2. Nichtwässerige Lösungen (m. P. Csokán).

— 1942, 249, 340. Zur Lichtabsorption der polycyclischen innerkomplexen Verbindungen. 3. Uranylkomplexe der Aldiminreihe (m. G. Nyiri).

Klein, Hans-Artur, 1941, 248, 167. Lanthanoxyfluorid (m. W. Klemm).

Klemm, Wilhelm, 1941, 247, 1. Eduard Zintl zum Gedächtnis.

— 1941, 247, 185. Dem Andenken von Friedrich Weibke.

— 1941, 247, 211. Über Siliciumarsenide (m. P. Pirscher).

— 1941, 248, 155. Über das Verhalten der Erdalkalimetalle zueinander (m. G. Mika).

— 1941, 248, 167. Lanthanoxyfluorid (m. H.-A. Klein).

— 1941, 248, 313. Nachruf für Walther Nernst (m. W. Biltz u. O. Höngschmid).

— 1941, 248, 314. Zum 75. Geburtstage Alfred Werners.

— 1942, 249, 23. Notiz über die Abhängigkeit der Lösungswärmen einiger Trichloride von der Salzsäurekonzentration.

— 1942, 249, 198. Zur Kenntnis der Dihalogenide des Titans und Vanadins (m. L. Grimm).

— 1942, 249, 209. Magnetochemische Untersuchungen. XLI. Über das magnetische Verhalten der Dihalogenide des Titans und Vanadins (m. L. Grimm).

Köcher, Adolf, 1941, 248, 172. Notiz über MoS_3 (m. W. Biltz).

Kohlschütter, H. W., 1941, 248, 319. Basische Aluminiumchloride (m. P. Hantemann, K. Diener u. H. Schilling).

Ladisch, R., 1941, 248, 137. Beiträge zur Kenntnis von Kupferchromitverbindungen als Katalysatoren für die CO-Verbrennung. I. (m. A. Simon).

Lander, G., 1941, 248, 229. Reaktionen unterhalb 800° in Pulvergemischen aus Kalk und einigen glastechnisch wichtigen Blei- und Mangansilikaten (m. J. A. Hedvall, N. Isakson u. S. Pålsson).

Linhard, M., 1941, 247, 307. Zur Geschichte des Bromstickstoffs (m. L. Birkenbach).

Lorenz, Günter, 1941, 248, 105. Die Zwischenzustände, die bei der Bildung von Magnesiumvanadat im festen Zustand auftreten. (28. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen) (m. W. Jander).

Mazurs, E., 1942, 249, 278. Die Einwirkung von Schwefeltrioxyd und Oleum auf Chloroform.

Meisel, Karl, 1941, 248, 209. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 99. Über Phosphide von Wolfram, Molybdän und Chrom (m. F. E. Faller, W. Biltz u. M. Zumbusch).

Menzel, Heinrich, 1942, 249, 357. Studien am System $Li_2O-BeO-B_2O_3$. I. (m. S. Sliwinski).

Meyer, H., 1941, 248, 289. Über das Triphenylzinnoxyd (Bis-triphenylzinn-äther) (m. O. Schmitz-Dumont).

Mika, Georg, 1941, 248, 155. Über das Verhalten der Erdalkalimetalle zueinander (m. W. Klemm).

Mitius, A., 1942, 249, 325. Die Kristallstruktur des Thoriumsilicids $ThSi_2$ (m. G. Brauer).

Moritz, Heinz, 1941, 247, 124. Niob und Wasserstoff, Niob und Deuterium (m. A. Sieverts).

Nast, R., 1941, 247, 31. Bemerkungen zur Abhandlung von L. Cambi „Über die Nitrososalze der Eisenreihe“ (m. W. Hieber).

Nyiri, G., 1942, 249, 340. Zur Lichtabsorption der polycyclischen innerkomplexen Verbindungen: 3. Uranylkomplexe der Aldiminreihe (m. A. v. Kiss).

Pålsson, S., 1941, 248, 229. Reaktionen unterhalb 800° in Pulvergemischen aus Kalk und einigen glastechnisch wichtigen Blei- und Mangansilikaten (m. J. A. Hedvall, N. Isakson u. G. Lander).

Pecher, Josef, 1941, 247, 221. Der Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern. (Über Reaktionen fester Stoffe: 124. Mitteilung) (m. G. F. Hüttig u. Mitarbeitern).

Piepenbrink, H. F., 1941, 248, 175. Über die Amide des dreiwertigen Chroms und Kobalts (m. O. Schmitz-Dumont u. J. Pilzecker).

Pilzecker, J., 1941, 248, 175. Über die Amide des dreiwertigen Chroms und Kobalts (m. O. Schmitz-Dumont u. H. F. Piepenbrink).

Pirscher, Peter, 1941, 247, 211. Über Siliciumarsenide (m. W. Klemm).

Pobloth, H., 1941, 248, 84. Umsetzungen von Metallorganoverbindungen mit Eisenpentacarbonyl und Eisencarbonylwasserstoff (m. F. Hein).

Reinecke, Artur, 1942, 249, 1. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 100. B. Das System Niob/Phosphor (m. F. Wiechmann, M. Zumbusch u. W. Biltz).

Rienäcker, Günther, 1941, 248, 45. Die Eigenschaften von Kupfer-Nickel-Legierungen bei der Katalyse des Ameisensäuredampfzerfalles. (Katalytische Untersuchungen an Legierungen VIII.) (m. H. Bade).

— 1941, 248, 52. Der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Kupfer-Platin-Mischkristallen in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Atomanordnung der Legierungen. (Katalytische Untersuchungen an Legierungen IX.) (m. H. Hildebrandt).

Rudolph, R., 1941, 248, 405. Röntgenuntersuchungen an Magnesiumamalgamen. I. (m. G. Brauer).

Schäfer, Harald, 1941, 247, 96. Über die Aktivierung der Borsäure mit Polyoxyverbindungen und die Vorgänge bei der maßanalytischen Bestimmung der aktivierte Borsäure.

Schenck, Rudolf, 1942, 249, 76. Gleichgewichtsstudien an erzbildenden Sulfiden III (m. P. von der Forst).

— 1942, 249, 88. Über die Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze. IV. Beiträge zur Chemie des Silbers (m. A. Bathe, H. Keuth u. S. Süss).

Schenk, Peter W., 1941, 248, 297. Über das Schwefelmonoxyd. 8. Mitteilung. Der Zerfall des Schwefelmonoxyds und die Polyschwefeloxyde.

Schilling, H., 1941, 248, 319. Basische Aluminiumchloride (m. H. W. Kohlschütter, P. Hantelmann u. K. Diener).

Schmeisser, Martin, 1941, 247, 308. Zur Geschichte des Bromstickstoffs. Bemerkung zu der Abhandlung von L. Birkenbach und M. Linhard.

Schmitz, Erika, 1941, 247, 35. Über Silberthiosulfat-Komplexe in wäßriger Lösung (m. O. Schmitz-Dumont).

— 1941, 248, 208. Berichtigung zur Arbeit über „Silberthiosulfat-Komplexe in wäßriger Lösung“ (m. O. Schmitz-Dumont).

Schmitz, H., 1942, 249, 238. Über eine neue Reaktion des Chlordioxyds. Die Bildung einer Verbindung der Formel ClO_2F (m. H. J. Schumacher).

Schmitz-Dumont, O., 1941, 247, 35. Über Silberthiosulfat-Komplexe in wäßriger Lösung (m. E. Schmitz).

— 1941, 248, 175. Über die Amide des dreiwertigen Chroms und Kobalts (m. J. Pilzecker u. H. F. Piepenbrink).

— 1941, 248, 208. Berichtigung zur Arbeit über „Silberthiosulfat-Komplexe in wäßriger Lösung“ (m. E. Schmitz).

— 1941, 248, 289. Über das Triphenylzinnoxyd (Bis-triphenylzinn-äther) (m. H. Meyer).

Scholder, R., 1941, 247, 259. Das Verhalten von Cadmiumhydroxyd und Quecksilberoxyd gegenüber Laugen (m. E. Staufenbiel).

— 1941, 247, 392. Über Bismutate (m. H. Stobbe).

Schuh, R., 1941, 248, 243. Über Metallcarbonyle. XXXVII. Über Rheniumhalogeno-pentacarbonyle, ihre Bildungstendenz und Eigenschaften (m. W. Hieber u. H. Fuchs).

— 1941, 248, 276. Über Metallcarbonyle. XL. Über die Absorptionsspektren der Kohlenoxydverbindungen des Rheniums.

Schuhmacher, H. J., 1942, 249, 238. Über eine neue Reaktion des Chlordioxyds. Die Bildung einer Verbindung der Formel ClO_2F (m. H. Schmitz).

Seel, F., 1942, 249, 308. Struktur- und Valenztheorie anorganischer Stickoxydkomplexe.

Seidel, Willy, 1941, 247, 333. Die Fällung von $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus ätherisch-wäßriger Salzsäure und ihre Bedeutung als Trennungsoperation (m. W. Fischer).

— 1941, 247, 367. Die Löslichkeit einiger Chloride und Doppelchloride in wäßriger Salzsäure als Grundlage von Trennungen (m. W. Fischer).

Seipold, Otto, 1941, 247, 277. Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung. 4. Mitteilung. Die Reaktionen zwischen Polythionsäuren und schwefliger Säure bzw. Thioschwefelsäure (m. H. Stamm u. M. Goehring).

Sieverts, Adolf, 1941, 247, 124. Niob und Wasserstoff, Niob und Deuterium (m. H. Moritz).
 — 1941, 247, 131. Die Löslichkeit von Deuterium in festem Nickel (m. W. Danz).

Sillén, Lars Gunnar, 1941, 248, 121. Röntgenuntersuchung von Calcium/Wismut-oxychloriden und -oxybromiden (m. A. S. Gjörling-Husberg).
 — 1941, 248, 135. Die Verbindungen BaBiO_2Cl und BaBiO_2Br (m. A. S. Gjörling-Husberg).

Simon, A., 1941, 248, 137. Beiträge zur Kenntnis von Kupferchromitverbindungen als Katalysatoren für die CO-Verbrennung. I. (m. R. Ladisch).

Sliwinski, Siegfried, 1942, 249, 357. Studien am System $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$. I. (m. H. Menzel).

Spandau, H., 1942, 249, 65. Die Diffusionskoeffizienten der Chromat- und Polychromationen (m. G. Jander).

Stamm, Hellmuth, 1941, 247, 277. Zur Kenntnis der Polythionsäuren und ihrer Bildung. 4. Mitteilung. Die Reaktionen zwischen Polythionsäuren und schwefliger Säure bzw. Thioschwefelsäure (m. O. Seipold u. M. Goehring).

Staufenbiel, E., 1941, 247, 259. Das Verhalten von Cadmiumhydroxyd und Quecksilberoxyd gegenüber Laugen (m. R. Scholder).

Stobbe, H., 1941, 247, 392. Über Bismutate (m. R. Scholder).

Strese, H., 1941, 247, 65. Synthese von Magnesiumsilikat-Gelen mit zweidimensional regelmäßiger Struktur (m. U. Hofmann).

Srotzer, Erich Ferdinand, 1941, 247, 415. Beiträge zur systematischen Verwandschaftslehre. 98. Thoriumsulfide (m. M. Zumbusch).

Süss, S., 1942, 249, 88. Über die Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze. IV. Beiträge zur Chemie des Silbers (m. R. Schenck, A. Bathe u. H. Keuth).

Teichert, W., 1941, 247, 113. Umwandlungstemperaturen und Umwandlungswärmen der Alkalihydrosulfide und -selenide.

Teller, U., 1942, 249, 26. Über Metalcarbonyle. XLI. Die Bildung von Eisen-, Kobalt- und Nickelcarbonyl durch Hochdrucksynthese aus Halogeniden in vergleichender Darstellung (m. W. Hieber u. H. Behrens).
 — 1942, 249, 43. Über Metalcarbonyle. XLII. Hochdrucksynthese von Schwermetallderivaten des Kobaltcarbonylwasserstoffs (gemischte Metalcarbonyle) (m. W. Hieber).
 — 1942, 249, 58. Über Metalcarbonyle. XLIII. Zur Charakterisierung der Carbonylwasserstoffe von Eisen und Kobalt und ihrer Metallderivate (m. W. Hieber).

Theimer, Hellmut, 1942, 249, 134. Über Reaktionen fester Stoffe: 126. Mitteilung. Über die Entgasung fester Stoffe (m. G. F. Hüttig u. W. Breuer).

Thury, W., 1942, 249, 229. Über Boride von Molybdän und Wolfram (m. F. Halla).

Voigt, Adolf, 1942, 249, 225. Zur analytischen Chemie des Rheniums.

Wartenberg, H. von, 1941, 247, 135. Über höhere Chromfluoride [CrF_4 , CrF_5 und CrO_2F_2].
 — 1942, 249, 100. Die Bildungswärmen von CrF_3 , CrF_4 , CrCl_3 , MgF_2 .

Wiechmann, Friedel, 1942, 249, 1. Beiträge zur systematischen Verwandschaftslehre. 100. B. Das System Niob/Phosphor (m. A. Reinecke, M. Zumbusch u. W. Biltz).

Willems, Franz, 1941, 248, 65. Über ein Verfahren zur Aufbereitung von Thomas-schlacke.

Windmaisser, Fritz, 1941, 248, 283. Zur Kenntnis der Niobate und Tantalate.

Zumbusch, Maria, 1941, 247, 415. Beiträge zur systematischen Verwandschaftslehre. 98. Thoriumsulfide (m. E. F. Srotzer).
 — 1941, 248, 209. Beiträge zur systematischen Verwandschaftslehre. 99. Über Phosphide von Wolfram, Molybdän und Chrom (m. F. E. Faller, W. Biltz u. K. Meisel).
 — 1942, 249, 1. Beiträge zur systematischen Verwandschaftslehre. 100.
 A. Das System Vanadium/Phosphor (m. W. Biltz).
 B. Das System Niob/Phosphor (m. A. Reinecke, F. Wiechmann u. W. Biltz).
 C. Ein Vergleich der Phosphide von Vanadium, Niob und Tantal (m. W. Biltz).

Sachregister

A

Abbau, isothermer, v. Chrom-, Molybdän- u. Wolframphosphiden. F. E. Fal-
ler, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.

— v. Sulfiden m. Wasserstoff d. Systst. Co-S, Co-Sb-S, Co-Bi-S, NiS-CoS
u. NiS-FeS. R. Schenck, P. von der Forst, **249**, 76.

— v. Thoriumpolysulfid. E. F. Strotzer, M. Zumbusch, **247**, 415.

— v. Vanadindiphosphid. M. Zumbusch, W. Biltz, **249**, 1.

Absorptionsvermögen v. Nickel f. Deuterium; Vgl. m. Nickel-Wasserstoff.
A. Sieverts, W. Danz, **247**, 131.

— v. Niob f. Deuterium u. Wasserstoff; Vgl. m. Vanadin u. Tantal. A. Sie-
verts, H. Moritz, **247**, 124.

Acetylacetonate. Sublimation d. — z. Darst. reiner Scandiumverbin-
dungen; Trennungseffekt. W. Fischer, R. Bock, **249**, 146.

Adsorptionsvermögen v. Kupferpulvern nach versch. Vorerhitzung gegenüber
Methanoldampf. G. F. Hüttig und Mitarbeiter, **247**, 221.

Monoäthanolamin. Kobalt(II)- u. Chrom(III)-Komplexe m. —; Darst.,
Eigg., Konst. H. Brintzinger, B. Hesse, **248**, 345.

Äthanolammoniummetallchloride (m. Cu^{II}, Ni^{II}, Cd^{II}, Sn^{II}, Hg^{II}); Darst., Eigg.
H. Brintzinger, B. Hesse, **248**, 351.

Äthylendiamintetraessigsäure. Verbb. m. Kupfer, Nickel u. Uran; Darst., Eigg.,
Konst. H. Brintzinger, G. Hesse, **249**, 113.

Aktivierungsenergie d. katalyt. Ameisensäuredampfzerfalls an Kupfer-
Nickel-Legg. G. Rienäcker, H. Bade, **248**, 45.

— d. katalyt. Ameisensäuredampfzerfallen an Kupfer-Platin-Legg.,
Überstruktureffekt. G. Rienäcker, H. Hildebrandt, **248**, 52.

Alkalimetallhydrogenselenide. Wärmeinhalte/Mol, Umwandlungstempp. u.
-wärmen. W. Teichert, **247**, 113.

Alkalimetallhydrogensulfide. Wärmeinhalte/Mol, Umwandlungstempp. u. -wärmen.
W. Teichert, **247**, 113.

Aluminiumchloride, basische ($\frac{2}{3}$ - u. $\frac{5}{6}$ - basische Lsgn.). Entstehung, Konst.;
Fällungsprodd. v. Aluminiumhydroxyd b. Laugen Zusatz; Rk. m. Oxalationen;
Rk.-Geschwindigk. d. Lsgg. m. HCl. H. W. Kohlschütter, P. Hantelmann,
K. Diener, H. Schilling, **248**, 319.

Aluminiumchlorid-6-Hydrat. Fällung des Aluminiums als — i. äth.-wäBr.
Salzsäure; Einfl. d. Fällungsbedingungen; Trennung v. Elementen d. Am-
moniak-gruppe. W. Fischer, W. Seidel, **247**, 333.

— Fällung d. Aluminiums als — i. wäBr. Salzsäure; Trennung v. Beryllium.
W. Seidel, W. Fischer, **247**, 367.

Aluminiumhydroxyd. Rk.-Verlauf b. d. stufenweis. Bldg. v. $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus AlCl_3 üb.
basische Salze. H. W. Kohlschütter, P. Hantelmann, K. Diener, H. Schilling,
248, 319.

α -Aluminumoxyd. Abgabe v. H_2O m. max. Geschwindigk. b. best. Auf-
lockerungstempp. G. F. Hüttig, H. Theimer, W. Breuer, **249**, 134.

Aluminiummolybdänborid, $\text{Al}_6\text{Mo}_7\text{B}_7$; Darst., Analyse, D., Röntgendiagr. F. Halla,
W. Thury, **249**, 229.

Ameisensäure. Katalyt. Zerfall d. —dampfes an Kupfer-Nickel-Legg., Akti-
vierungsenergie. G. Rienäcker, H. Bade, **248**, 45.

— Katalyt. Zerfall d. —dampfes an Kupfer-Platin-Legg., katalyt. Über-
struktureffekt, Aktivierungsenergie. G. Rienäcker, H. Hildebrandt, **248**, 52.

Amide. Chrom(III)- und Kobalt(III)-amide; Darst., Analyse, Eigg., amphot. Verh.; Bldg.-Mechanismus, Konst.; Vgl. m. Hydroxyden. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, **248**, 175.

Aminsubstituierte Rheniumcarbonyle: $\text{ReHg}(\text{CO})_3\text{Pyr}_2$, $\text{ReHg}(\text{CO})_3\text{Phtrl.}$, $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Pyr}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Phtrl.}$; Darst., Eigg., Vgl. m. d. aminsubst. Chromcarbonylen. W. Hieber, H. Fuchs, **248**, 269.

Amphoteres Verhalten v. Chrom(III)- u. Kobalt(III)-amiden, Rkk. m. Ammoniumsalzen u. Kaliumamid. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, **248**, 175.

Analyse. Abtrennung des Titans durch Fällung v. $(\text{NH}_4)_2[\text{TiCl}_6]$ aus wäBr. Salzsäure. W. Seidel, W. Fischer, **247**, 367.

- v. Aluminium durch Fällung als $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus äth.-wäBr. Salzsäure; Einfl. d. Fällungsbedingungen; Trennung v. Elementen d. Ammoniakgruppe; Mitreißeffekt. W. Fischer, W. Seidel, **247**, 333.
- v. Aluminium durch Fällung als $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus wäBr. Salzsäure; Trennung v. Beryllium. W. Seidel, W. Fischer, **247**, 367.
- Best. v. Calciumoxyd neb. Calciumsilikat sowie in Zementen (bzw. v. Calciumhydroxyd neb. Calciumsilikathydrat). B. Franke, **247**, 180.
- Best., elektrolyt., d. Rheniums; Trennung d. Re v. Mo durch H_2S -Fällung. A. Voigt, **249**, 225.
- Best., kolorimetr., v. Titan als Chromotropsäurekomplex. A. v. Endrédy, F. Brugger, **249**, 263.
- Best., quantit., v. Indium als $\text{In}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_6$ od. Indiumthiocarbamat. F. Ensslin, H. Dreyer, **249**, 119.
- Best., quantit., v. Scandium neb. Mg, Ca, Y, selten. Erd., Th u. Mn durch Ausäthern d. Rhodanide; Nachprüf. bekannt. Fällungs-Rkk. W. Fischer, R. Bock, **249**, 146.
- v. Calciumsilikathydraten. W. Jander, B. Franke, **247**, 161.
- v. Chrom(III)- u. Kobalt(III)-amid. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, **248**, 175.
- v. Lithiumberylliumboratgläsern. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357.
- Nachw. v. freien Oxyden neb. d. entsprech. Silikaten wie CaPbSiO_4 , CaMnSiO_4 . J. A. Hedvall, N. Isakson, G. Lander, S. Pålsson, **248**, 229.
- v. pyridinsubstituierten Rheniumcarbonylen. W. Hieber, H. Fuchs, **248**, 269.
- Trennung des Zinns von Blei durch Fällung als $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ aus wäBr. Salzsäure. W. Seidel, W. Fischer, **247**, 367.
- v. Wismutpermanganaten, basischen. F. Hein, H. Holzapfel, **248**, 77.
- v. Ytterbiumtrichlorid z. Atomgew.-Best. v. Yb. O. Hönigschmid, F. Hirschbold-Wittner, **248**, 72.

Antigorit, synth. Darst., Röntgendiagr., Brechungszahl. H. Strese, U. Hofmann, **247**, 65.

Antimonsulfid, Sb_2S_3 ; Dreistoffsyst. m. Kobalt; isotherm. Abbau d. Syst. Co/Sb/S m. Wasserstoff. R. Schenck, P. von der Forst, **249**, 76.

Apparat z. Ausführ. v. Potentialmessungen wäBr. $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ -Lsgg. unt. Luftausschluß. O. Schmitz-Dumont, E. Schmitz, **247**, 35.

- Beschreib. e. Hochtemperaturkalorimeters. W. Teichert, **247**, 113.
- z. Bohren u. Abfüllen v. Erdalkalimetall-Legg. W. Klemm, G. Mika, **248**, 155.
- z. Darst. v. Chlordioxyfluorid. H. Schmitz, H. J. Schumacher, **249**, 238.
- z. Darst. v. Chrom(IV)- u. Chrom(V)-fluorid. H. v. Wartenberg, **247**, 135.
- z. Darst. v. Chromoxyfluorid (CrO_2F_2). H. v. Wartenberg, **247**, 135.
- z. Darst. v. Metallen d. seltenen Erden. H. Bommer, E. Hohmann, **248**, 357.
- z. Darst. v. Metallamiden i. fl. Ammoniak. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, **248**, 175.
- z. Darst. v. Schwefelmonoxydlösungen. P. W. Schenk, **248**, 297.
- z. Durchführung v. kalorimetrischen Messungen (Red. v. CrF_3 m. Mg). H. v. Wartenberg, **249**, 100.
- z. Füllung v. Mark-röhren m. hygrosk. Subst. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

Apparat z. katalyt. CO-Verbrennung mittels Kupferchromit. R. Ladisch, A. Simon, **248**, 137.

— z. katalyt. Oxydation v. SO_2 durch $\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -Gemische. W. Jander, G. Lorenz, **248**, 105.

— f. Löslichk.-Bestst. u. Trennungen i. äth.-wäBr. HCl. W. Fischer, W. Seidel, **247**, 333.

— z. Mol.-Gew.-Best. v. Schwefelmonoxyd. P. W. Schenk, **248**, 297.

— z. Sieben v. Glaspulver unter Ausschluß v. Luftfeuchtigkeit. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357.

Arsen. Legg. m. Silicium; Konst., Röntgendiagr., Molvoll., Löslichk., Erstarrungsdiagr. W. Klemm, P. Pirscher, **247**, 211.

Atomgewicht v. Ytterbium; Neubest. durch Analyse v. YbCl_3 . O. Höngschmid, F. Hirschbold-Wittner, **248**, 72.

Aufbereitung v. Thomasschlacke m. Ammoniak u. Kohlensäure. F. Willems, **248**, 65.

Ausscheidungskurven d. Monohydrate v. MgSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 , MnSO_4 u. ZnSO_4 oberh. 100° . A. Benrath, **247**, 147.

— v. Na_2SO_4 (wasserfrei) oberh. 235° . A. Benrath, **247**, 147.

— a. Wasser oberh. v. 100° : Borax, Natriumthiosulfat, Borsäure, Rohrzucker, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Hydrazinsulfat, Uranylnitrat, Strontiumnitrat, Natriumchromat, Kaliumoxalat, Kaliumhydrogenoxalat, Ammoniumoxalat. A. Benrath, **249**, 245.

B

Barium. Legg. m. Calcium u. Strontium; Darst., Röntgendiagr., D., Lösl. W. Klemm, G. Mika, **248**, 155.

Bariumbismutat. Darst. durch doppelte Umsetzung m. NaBiO_3 . R. Scholder, H. Stobbe, **247**, 392.

Bariumbromidhydrate. Lösl.-Gleichgew. oberh. 100° ; Umwandl.-Punkte. A. Benrath, **247**, 147.

Bariumhydroxocadmat: $\text{Ba}_2[\text{Cd}(\text{OH})_6]$; Darst. R. Scholder, E. Staufenbiel, **247**, 259.

Bariumwismutoxybromid: BaBiO_2Br ; Kristallgitter; Beziehh. z. and. Oxyhalogeniden. L. G. Sillén, A. S. Gjörling-Husberg, **248**, 135.

Bariumwismutoxychlorid: BaBiO_2Cl ; Darst., Kristallgitter, Beziehh. z. and. Oxyhalogeniden. L. G. Sillén, A. S. Gjörling-Husberg, **248**, 135.

Basenaustauschvermögen v. Magnesiumsilikat-Gelen m. zweidimens. regelm. Struktur. H. Strese, U. Hofmann, **247**, 65.

Berylliumorthoborat. Nachweis v. — b. d. Kristallisationsprodd. v. Lithiumberylliumboratgläsern; Darst. a. $\text{BeO} + \text{B}_2\text{O}_3$, chem. Verh., Röntgendiagr., Kristallform. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357.

Berylliumlithiumborate. Erschmelzen u. Gießen v. Gläsern, Analyse; chem. Resistenz, Wasserdampfaufnahme; Eigg., D., Brechungszahl, Durchlässigkeit f. Röntgenstrahlen; Röntgendiagr. v. Kristallisationsprodd. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357.

Bildungswärme s. Wärmetonung d. Bldg.

Metabismutat v. Na u. K durch Oxydation einer Bismutit-Lsg.; v. Ba, Ca u. Ag durch doppelte Umsetzung m. NaBiO_3 , Analyse, Eigg., Farbe. R. Scholder, H. Stobbe, **247**, 392.

Orthobismutat. Bldg. d. Na— durch Kochen d. Metabismutats in 50% NaOH. R. Scholder, H. Stobbe, **247**, 392.

Bismutylpermanganate s. Wismutpermanganate, basische.

Blei-Organoverbindungen. Rkk. m. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ u. $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$; Darst. e. gemischten Organometallcarbonyls $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb} : \text{Fe}(\text{CO})_4]$. F. Hein, H. Pobloth, **248**, 84.

Bleisilikate: PbSiO_3 , Pb_2SiO_4 ; Rk. i. fest. Zustände m. Calciumoxyd unterh. 800° ; Rk.-Mechanismus. J. A. Hedvall, N. Isakson, G. Lander, S. Pålsson, **248**, 229.

Boratgläser m. Lithium u. Beryllium; Erschmelzen u. Gießen d. Gläser, Analyse; chem. Resistenz, Wasserdampfaufnahme; Eigg., D., Brechungszahl, Durchlässigkeit f. Röntgenstrahlen; Röntgendiagr. v. Kristallisationsprodd. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357.

Boride v. Molybdän ($Mo_7Al_6B_7$) u. Wolfram (WB_2); Darst., Analyse, Röntgen-diagr. F. Halla, W. Thury, **249**, 229.

Borsäure. Best., maßanalytische; Empfindlichkeit i. Ggw. v. Polyalkoholen. H. Schäfer, **247**, 96.

Brechungszahl v. Calciumsilikathydraten. W. Jander, B. Franke, **247**, 161. — v. Lithiumberylliumboratgläsern. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357. — v. Magnesiumsilikat-Gelen m. zweidimens. Struktur; Antigorit, Glimmer, Hectorit. H. Strese, U. Hofmann, **247**, 65.

Bromstickstoff s. Stickstofftribromid.

Bromwasserstoff. Magnetismus. P. Ehrlich, **249**, 219.

C

Hydroxocadmate: $Na_2[Cd(OH)_4]$, $Na_2[Cd(OH)_4] \cdot 1/2 NaOH \cdot 1^{1/2} H_2O$, $Na_3[Cd(OH)_5(H_2O)] \cdot 1 H_2O$; Darst.; therm. Entwässerung, Löslichk. i. $NaOH$ b. 100° u. 80° ; ferner: Darst. v. $Ba_2[Cd(OH)_6] \cdot Sr_2[Cd(OH)_6]$. R. Scholder, E. Staufenbiel, **247**, 259.

Cadmium-Komplexverbindungen: $(H_3NC_2H_4Cl)_2[CdCl_4]$, $(H_3NC_2H_4OH)_4[CdCl_6]$; Darst., Eigg. H. Brintzinger, B. Hesse, **248**, 351.

Cadmiumbromid-4-Hydrat. Abbau, isotherm.; Lösl.-Gleichgew. oberh. 100° . A. Benrath, **247**, 147.

Cadmiumchloridhydrate. Zustandsdiagr.; Lösl.-Gleichgew. oberh. 100° . A. Benrath, **247**, 147.

Cadmiumhydroxyd. Darst. i. KOH (85% ig). R. Scholder, E. Staufenbiel, **247**, 259.

Cadmiumoxyd. Darst. i. KOH (85% ig). R. Scholder, E. Staufenbiel, **247**, 259.

Calcium. Legg. m. Strontium u. Barium; Darst., Röntgendiagr., D., Lösl. W. Klemm, G. Mika, **248**, 155.

Calciumbismutat. Darst. durch doppelte Umsetzung m. $NaBiO_3$. R. Scholder, H. Stobbe, **247**, 392.

Calciumhydroxyd. Best. v. — neb. Calciumsilikathydrat. B. Franke, **247**, 180.

Calciumoxyd. Best. v. — neb. Calciumsilikat sowie in Zementen. B. Franke, **247**, 180.

— Rk. i. fest. Zustände m. Blei- u. Mangansilikaten unterh. 800° ; Rk.-Mechanism. J. A. Hedvall, N. Isakson, G. Lander, S. Pålsson, **248**, 229.

Calciumsilikathydrate. Darst. v. $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 0,5H_2O$, $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$, $CaO \cdot SiO_2 \cdot 0,25H_2O$ u. einer sauren Verb. (evtl. $2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot xH_2O$); Analyse, Kristallform, Röntgendiagr., Brechungszahl; Nichtexistenz einer stärker bas. Verb. im Syst. $CaO-SiO_2-H_2O$ zw. 300° u. 350° b. Ggw. v. flüss. Wasser. W. Jander, B. Franke, **247**, 161.

Calciumwismutoxybromide. Darst., Kristallgitter; Beziehh. z. and. Oxyhalogeniden. L. S. Sillén, A. S. Gjörling-Husberg, **248**, 121.

Calciumwismutoxychloride. Darst., Kristallgitter; Beziehh. z. and. Oxyhalogeniden. L. S. Sillén. A. S. Gjörling-Husberg, **248**, 121.

Carbonyl. Darst. v. Diäthylbleieisentetracarbonyl; Eigg. F. Hein, H. Pobloth, **248**, 84.

— Darst. v. Methylquecksilbereisentetracarbonyl; chem. Verh. F. Hein, E. Heuser, **249**, 293.

— Eisen- u. Nickelcarbonyl; Darst. aus d. Halogeniden durch Hochdruck-synth. ohne u. mit Cu u. Ag als Beimetalles; Rk.-Mechanism. W. Hieber, H. Behrens, U. Teller, **249**, 26.

Carbonyle, gemischte, m. Kobalt u. verschied. Metallatomen im Molekül I. $Me[Co(CO)_4]_2$, $Me = Zn, Cd, Hg, Sn$; II. $Me[Co(CO)_4]_3$ $Me = In, Tl$; III. $Me[Co(CO)_4]$, $Me = Tl$; Darst. durch Hochdrucksynth. Eigg., chem. Verh., Konst. W. Hieber, U. Teller, **249**, 43.

Halogenocarbonyl d. Rheniums; Darst., chem. Verh., Stabilitätsverhältnisse. W. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs, **248**, 243.

Carbonylwasserstoffe. Vgl. d. Bldg.-Tendenz v. $CoH(CO)_4$ u. $FeH_2(CO)_4$. Nichtexist. v. stabil. Kobalteinheitscarbonylhalogeniden bzw. Metallderiv. d. $FeH_2(CO)_4$. W. Hieber, U. Teller, **249**, 58.

Cella-Filter als Membran b. d. Dialysemethode. Á. v. Kiss, V. Ács, **247**, 190.

Chloräthylammoniummetallchloride. (m. Co^{II} , Cu^{II} , Ni^{II} , Cd^{II} , Fe^{III} , Sn^{IV} , Hg^{II} , Cr^{III}); Darst., Eigg. H. Brintzinger, B. Hesse, **248**, 351.

Chloroform. Einw. v. Schwefeltrioxyd und Oleum. E. Mazurs, **249**, 278.

Chlordioxyfluorid. Darst. durch Rk. v. $2\text{ClO}_2 + \text{F}_2$; Eigg., chem. Verhalten, Dampfdruck. H. Schmitz, H. J. Schumacher, **249**, 238.

Chlorwasserstoff. Magnetismus. P. Ehrlich, **249**, 219.

Chrom. Nichtexist. e. Verb. m. Magnesium. H. v. Wartenberg, **249**, 100.

— Rk. m. P-Dampf. F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.

— Verh. geg. Fluor. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

Chrom-Komplexverb.: $[\text{Br}(\text{H}_2\text{N})\text{Cr}(\text{NH}_3)_3]_n\text{Br}_n$, $[\text{NO}_3(\text{H}_2\text{N})\text{Cr}(\text{NH}_3)_3]_n(\text{NO}_3)_n$; Darst. v. Chrom(III)-amid u. Ammoniumsalzen. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, **248**, 175.

— $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cl})_2]\text{Cl}_3 \cdot 3(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cl})\text{Cl}$; Darst., Eigg. H. Brintzinger, B. Hesse, **248**, 351.

— m. Monoäthanolamin: $[\text{Cr}(\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_{19}\text{O}_3)]\text{Cl}$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, B. Hesse, **248**, 345.

Chrom(III)-amid. Darst., Analyse, Eigg., amphot. Verh., Polymerisation; Bldg.-Mechanismus, Konst.; Vgl. m. $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, **248**, 175.

Chromamidokomplexe. Darst. a. $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3 + \text{KNH}_2$; Eigg. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, **248**, 175.

Chromat-Ionen: CrO_4'' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}''$; Diffusionskoeff. i. Abhängigk. v. pH , Hydratation, Lichtabsorption. G. Jander, H. Spandau, **249**, 65.

Chrom(III)-chlorid. Bldg.-Wärme. H. v. Wartenberg, **249**, 100.

— Verh. geg. Fluor. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

Chromoxychlorid: CrO_2Cl_2 ; Verh. geg. Fluor; Absorptionsspektr. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

Chromfluoride. Darst. v. CrF_3 , Kristallgitter, Bldg.-Wärme v. CrF_3 u. CrF_4 . H. v. Wartenberg, **249**, 100.

Chrom(III)-fluorid. Verh. geg. Fluor. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

Chrom(IV)-fluorid. Darst., Analyse, chem. Rkk., Eigg., D., Röntgendiagr., Erweichungspkt., Dampfdruck, Farbe, Absorptionsspektr. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

Chrom(V)-fluorid. Darst., Analyse, Eigg., Flüchtigk., Farbe. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

Chrom(VI)-fluorid. Nichtexistenz. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

Chromoxyfluorid: CrO_2F_2 ; Darst., Analyse, Hydrolyse, Eigg., Dampfdruck, Kristallform, Absorptionsspektr., Polymerisation durch Wärme oder Licht. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

Chromphosphide: CrP_2 , CrP , Cr_2P , Cr_3P ; Darst., Abbau, Dampfdruck, D., Röntgendiagr., Bldg.-Wärme v. CrP_2 . F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.

Chromotropsäure. Photometr. Best. d. Gleichgew. d. Titan-Chromotropsäure-Komplexe; Verwend. z. kolorimetr. Best. d. Titans. A. v. Endrédy, F. Brugger, **249**, 263.

Chromylchlorid. Verh. geg. Fluor; Absorptionsspektr. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

Cuprophan 15 als Membran b. d. Dialysenmethode. Á. v. Kiss, V. Ács, **247**, 190.

D

Dampfdruck v. Chlordioxyfluorid. H. Schmitz, H. J. Schumacher **249**, 238.

— v. Chrom(IV)-fluorid u. Chromoxyfluorid (CrO_2F_2). H. v. Wartenberg, **247**, 135.

— v. Deuterium üb. Nickel, fest. A. Sieverts, W. Danz, **247**, 131.

— v. Deuterium u. Wasserstoff üb. Niob, metall. A. Sieverts, H. Moritz, **247**, 124.

— v. Phosphor über Chrom-, Molybdän- u. Wolframphosphiden. F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.

— v. Phosphor üb. Vanadinphosphiden. M. Zumbusch, W. Biltz, **249**, 1.

— v. Sauerstoff i. d. Syst. $\text{Ag}/\text{Cr}/\text{O}$, $\text{Ag}/\text{Mn}/\text{O}$ u. $\text{Ag}/\text{V}/\text{O}$. R. Schenck, A. Bathe, H. Keuth, S. Süss, **249**, 88.

— v. Schwefel über Thoriumsulfiden. E. F. Strotzer, M. Zumbusch, **247**, 415.

Dehydratisierung v. Magnesiumsilikat-Gelen. H. Strese, U. Hofmann, **247**, 65.
Deuterium. Löslichk. i. Nickel; Isothermen, Vgl. m. d. Löslichk. f. Wasserstoff. A. Sieverts, W. Danz, **247**, 131.
 — Löslichk. i. Niob; Isobaren, Isothermen. A. Sieverts, H. Moritz, **247**, 124.
Dialysenkoeffizient z. Berechn. v. Ionengew.; Beeinfluss. durch Hydratation. Á. v. Kiss, V. Ács, **247**, 190.
Dialysenmethode m. Cellafilter u. Cuprophan 15 als Membran; Diskuss. d. Fehlerquellen. Á. v. Kiss, V. Ács, **247**, 190.
Dichte v. Aluminiummolybdänborid ($Al_6Mo_7B_7$) u. Wolframdiborid. F. Halla, W. Thury, **249**, 229.
 — v. Chrom(IV)-fluorid. H. v. Wartenberg, **247**, 135.
 — v. Chrom-, Molybdän- u. Wolframphosphiden. F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.
 — v. Erdalkalimetallen u. deren Legg. W. Klemm, G. Mika, **248**, 155.
 — v. Kupferpulvern n. versch. Vorerhitzung. G. F. Hüttig u. Mitarbeiter, **247**, 221.
 — v. Legg. d. Siliciums m. Arsen. W. Klemm, P. Pirscher, **247**, 211.
 — v. Lithiumberylliumboratgläsern. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357.
 — v. Magnesium-Quecksilber-Legg. G. Brauer, R. Rudolph, **248**, 405.
 — v. Magnesiumsilikat-Gelen m. zweidimens. regelm. Struktur. H. Strese, U. Hofmann, **247**, 65.
 — v. Thoriumdisilicid. G. Brauer, A. Mitius, **249**, 325.
 — v. Thoriumsulfiden. E. F. Strotzer, M. Zumbusch, **247**, 415.
 — v. Titan-Mischkristst. m. Sauerstoff. P. Ehrlich, **247**, 53.
 — v. Titan- u. Vanadindihalogeniden. W. Klemm, L. Grimm, **249**, 198.
 — v. Vanadinphosphiden. M. Zumbusch, W. Biltz, **249**, 1.
Diffusionskoeffizient v. Chromationen i. Abhängigk. v. p_H , Hydratation, Lichtabsorption. G. Jander, H. Spandau, **249**, 65.
Dissoziationskonstante d. Borsäure i. Gemischen m. Polyalkoholen. H. Schäfer, **247**, 96.

E

Eisen (pulverförm.); Abgabe v. H_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 u. N_2 m. max. Geschwindigk. b. best. Auflockerungstempp. G. F. Hüttig, H. Theimer, W. Breuer, **249**, 134.
Eisen-Komplexverbindung: $(H_3NC_2H_4Cl)_3[FeCl_6]$; Darst., Eigg. H. Brintzinger, B. Hesse, **248**, 351.
Eisenpentacarbonyl. Darst. aus d. Halogeniden durch Hochdrucksynth. ohne u. mit Cu u. Ag als Beimetalle; Rk.-Mechanism. W. Hieber, H. Behrens, U. Teller, **249**, 26.
 — Rkk. m. metallorganischen Verb. (Hg-, Bi-, Tl-, Pb-). F. Hein, H. Pobloth, **248**, 84.
Eisen carbonyljodid: $Fe(CO)_4J_2$; intermed. Bldg. b. d. Hochdrucksynth. v. Carbonylen d. Eisenreihe aus d. Halogeniden; Rk.-Mechanism. W. Hieber, H. Behrens, U. Teller, **249**, 26.
Eisen carbonylwasserstoff. Bldg.-Tendenz i. Vgl. z. Kobaltcarbonylwasserstoff; Nichtexist. v. Metallderiv. W. Hieber, U. Teller, **249**, 58.
 — Darst. e. carbonatfreien Lsg.; Rkk. m. metallorganischen Verb. (Hg-, Tl-, Pb-). F. Hein, H. Pobloth, **248**, 84.
Eisen nitriloacetate: $Fe(NC_6H_6O_6) \cdot H_2O$, $Fe_2(NC_6H_7O_6)_3$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, G. Hesse, **249**, 299.
Eisen sulfid: FeS ; Mischkristall-Bldg. m. NiS, Abbausoth. b. 600° v. NiS-FeS. R. Schenck, P. von der Forst, **249**, 76.
Elektrolyse z. Best., quant., v. Rhenium. A. Voigt, **249**, 225.
Elektrometrische Methode s. Potentialmessung.
Entgasung v. pulverförm. Kupfer, Eisen, Zinn u. α -Aluminiumoxyd, Abgabe v. Fremdgasen m. max. Geschwindigk. b. best. Auflockerungstempp. G. F. Hüttig, H. Theimer, W. Breuer, **249**, 134.
Erden, seltene. Darst. d. Metalle; Lösungswärmen. H. Bommer, E. Hohmann, **248**, 357.
 — Ytterbium, Atomgew.; Neubest. durch Analyse v. $YbCl_3$. O. Hönigschmid, F. Hirschbold-Wittner, **248**, 72.

Erdechloride, seltene. Darst., Lsg. u. Bldg.-Wärmen, Röntgendiagr. H. Bommer, E. Hohmann, **248**, 373.

Erdjodide, seltene. Darst., Lsg. u. Bldg.-Wärmen, Röntgendiagr.; Vgl. m. d. Chloriden d. seltenen Erden. E. Hohmann, H. Bommer, **248**, 383.

Erythrit (meso). Einfluß a. d. Azidität d. Borsäure. H. Schäfer, **247**, 96.

Extinktionskoeffizient v. Nickelrhodanidkomplexen i. Wasser, Wasser-Nicht-elektrolytgemischen u. organischen Lösungsm. A. v. Kiss, P. Csokán, **247**, 205.

— v. Rheniumcarbonylen i. Lsgn. v. Dioxan u. Hexan. R. Schuh, **248**, 276.

— v. Uranylkomplexen d. Aldiminreihe i. Lsg. A. v. Kiss, G. Nyiri, **249**, 340.

F

Farbe v. Nioboxyden. G. Brauer, **248**, 1.

— v. Wismutoxyden u. Bismutaten. R. Scholder, H. Stobbe, **247**, 392.

Flüchtigkeit v. Titan-Mischkristst. m. Sauerstoff. P. Ehrlich, **247**, 53.

Fluor. Rk. m. Cr, CrF₃, CrCl₃, CrO₃ u. CrO₂Cl₂. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

Fluorechromsäure: HCrO₃F; Nichtexistenz b. Hydrolyse v. CrO₂F₂. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

Fluorwasserstoff. Magnetismus. P. Ehrlich, **249**, 219.

Frittungsvorgänge i. Kupferpulvern; Untersuchung des Verlaufs n. versch. Methoden. G. F. Hüttig u. Mitarbeiter, **247**, 221.

Fruktose. Einfluß a. d. Azidität d. Borsäure. H. Schäfer, **247**, 96.

G

Gedenkschrift. Alfred Werner z. 75. Geburtstage. W. Klemm **248**, 314.

Gefrierpunktserniedrigung v. basischem Aluminiumchlorid-Lsgg. H. W. Kohlschütter, P. Hantelmann, K. Diener, H. Schilling, **248**, 319.

Gläser s. Boratgläser.

Gleichgewicht, heterogenes, d. Rk. $[Co(NH_3)_5SO_4]^+ + H_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5H_2O]^{+++} + SO_4^{--}$; Best. durch Extinktionsmess. B. Adell, **249**, 251.

— v. Schwefeldampf m. Th₃S₇ u. ThS₂. E. F. Strotzer, M. Zumbusch, **247**, 415.

— d. Systst. Ag/Cr/O, Ag/Mn/O u. Ag/V/O. R. Schenck, A. Bathe, H. Keuth, S. Süss, **249**, 88.

— i. Syst. Arsen-Silicium; Erstarrungsdiagr., Röntgendiagr. W. Klemm, P. Pirscher, **247**, 211.

Gleichgewichtskonstante d. Umwandlung v. $[Co(NH_3)_5SO_4]^+ \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5H_2O]^{+++}$. B. Adell, **249**, 251.

Glimmer, synth., durch hydrotherm. Umwandl. v. Magnesiumsilikat-Gelen, Röntgendiagr., Brechungszahl. H. Strese, U. Hofmann, **247**, 65.

Glückwunsch an Herrn Professor Dr. Dr.-Ing. e. h. Dr. techn. e. h. Wilhelm Biltz zum 65. Geburtstage. **249**, 133.

Glukose. Einfluß a. d. Azidität d. Borsäure. H. Schäfer, **247**, 96.

Glyzerin. Einfluß a. d. Azidität d. Borsäure. H. Schäfer, **247**, 96.

H

Halogenocarbonyl d. Rheniums; Darst., chem. Verh., Stabilitätsverhältnisse. W. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs, **248**, 243.

Halogenwasserstoffe. Magnetismus. P. Ehrlich, **249**, 219.

Halogenwasserstoffsäuren. Löslichkeit v. Silberhalogeniden i. d. entsprech. —; Lösungswärme, Komplexbildungsenergie. W. Erber, **248**, 32 u. 36.

Hectorit. Magnesium-Montmorillonit; Eigg., Analyse, Röntgendiagr., Konst., D., Brechungszahl, Basenaustauschvermögen, Quellung, Entwässerung; Synthese durch hydrotherm. Umwandlg. v. Magnesiumsilikat-Gelen. H. Strese, U. Hofmann, **247**, 65.

Hydrogenselenide d. Alkalimetalle; Wärmeinhalte/Mol, Umwandlungstempp. u. -wärmen. W. Teichert, **247**, 113.

Hydrogensulfide d. Alkalimetalle; Wärmeinhalte/Mol, Umwandlungstempp. u. -wärmen. W. Teichert, **247**, 113.

Hydrothermalsynthese v. Calciumsilikathydraten b. 300° bzw. 350° u. hohen Drucken. W. Jander, B. Franke, **247**, 161.

Bromohydroxocadmat: Na₂[Cd(OH)_{3,75}Br_{0,25}]; Darst. R. Scholder, E. Staufenbiel, **247**, 259.

I

Hexafluoroindat(III): $\text{Na}_3[\text{InF}_6]$; Eigg., Löslichk., Hydrolyse. F. Ensslin, H. Dreyer, 249, 119.

Indiumchlorid-Verbindungen: $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{InCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_6$, Indium(III)-triäthylendiaminkobalt(III)-chlorid; Darst., Eigg. F. Ensslin, H. Dreyer, 249, 119.

Indium(III)-diäthyl-dithiocarbamat. Darst., Verwend. f. quant. Best. v. In. F. Ensslin, H. Dreyer, 249, 119.

Indiumhalogenide: $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, InBr_3 , $\text{InBr}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, InJ_3 erh. aus wässr. Lsg.; Eigg., Löslichk., Hydrolyse, Entwässer. F. Ensslin, H. Dreyer, 249, 119.

Indiummagnesiumchlorid s. Magnesiumindiumchlorid.

Ionengewichte. Berechnet aus d. Dialysenkoeffizienten; Abhängigk. v. d. benutzten Membran. Å. v. Kiss, V. Åcs, 247, 190.

Isodimorphie v. Niob- u. Tantalmonophosphid. A. Reinecke, F. Wiechmann, M. Zumbusch, W. Biltz, 249, 1.

J

Jodwasserstoff. Magnetismus. P. Ehrlich, 249, 219.

Jubiläum. Wilhelm Biltz z. 65. Geburtstage; Glückwunsch. 249, 133.

— Alfred Werner z. 75. Geburtstage; Gedenkschrift. W. Klemm, 248, 314.

K

Polykaliumdiamidoimidochromat(III). Darst. a. $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3 + \text{KNH}_2$, Eigg. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, 248, 175.

Polykaliumtetramidochromat(III). Darst. a. $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3 + \text{KNH}_2$, Eigg. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, 248, 175.

Kaliummetabismutat. Darst. durch Oxyd. einer Bismutit-Lsg., Analyse, Eigg., Farbe. R. Scholder, H. Stobbe, 247, 392.

Kaliumniobate: $4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $7\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Darst., gleichart. Struktur. F. Windmaisser, 248, 283.

Trikaliumtrinitridokobaltat(III). Darst. a. $\text{Co}(\text{NH}_2)_3 + \text{KNH}_2$, Eigg. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, 248, 175.

Kalumhydrogenselenid. Wärmeinhalt/Mol, Umwandlungstemp. u. -wärme. W. Teichert, 247, 113.

Kalumhydrogensulfid. Wärmeinhalt/Mol, Umwandlungstemp. u. -wärme. W. Teichert, 247, 113.

Kaliumtantalate: $4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $7\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Darst., gleichart. Struktur. F. Windmaisser, 248, 283.

Kalorimeter. Bau e. Unterwasserkalorimeters, Messung u. Fehlerdiskussion. H. Bommer, E. Hohmann, 248, 357.

— Hochtemp.— z. Mess. v. Umwandlungerscheinungen v. Alkalimetallhydrogensulfiden u. -seleniden. W. Teichert, 247, 113.

— z. Messung d. Bildg.-Wärme v. CrF_3 durch Red. m. Mg. H. v. Wartenberg, 249, 100.

Katalyse. Ameisensäuredampfzerfall an Kupfer-Nickel-Legg., Aktivierungsenergie. G. Rienäcker, H. Bade, 248, 45.

— Ameisensäuredampfzerfall an Kupfer-Platin-Legg., Überstruktureffekt, Aktivierungsenergie. G. Rienäcker, H. Hildebrandt, 248, 52.

— d. Oxydation v. SO_2 durch $\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -Gemische n. versch. Vorerhitzung. W. Jander, G. Lorenz, 248, 105.

— d. Verbrennung v. CO d. Kupferchromit u. Kupferdichromat; Diskuss. d. Ergebnisse. R. Ladisch, A. Simon, 248, 137.

— Zerfall v. H_2O_2 an Kupferpulvern n. versch. Vorerhitzung. G. F. Hüttig u. Mitarbeiter, 247, 221.

Kobalt-Komplexverbindungen: $(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cl})_4[\text{CoCl}_6]$; Darst., Eigg. H. Brintzinger, B. Hesse, 248, 351.

— $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2]_n(\text{NO}_3)_n$, $[\text{NO}_3(\text{H}_2\text{N})_2\text{Co}(\text{NH}_3)]_n$; Darst. a. Kobalt(III)-amid u. Ammoniumsalzen. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, 248, 175.

Kobalt-Komplexverbindungen: m. Monoäthanolamin: $[\text{Co}(\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_{19}\text{O}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_2\text{N}_6\text{C}_{12}\text{H}_{41}\text{O}_6](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Co}_3\text{N}_6\text{C}_{12}\text{H}_{38}\text{O}_6]\text{J}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, B. Hesse, 248, 345.

Kobalt(III)-amid. Darst., Analyse, Eigg., amphot. Verh., Polymerisation; Bldg.-Mechanismus, Konst.; Vgl. m. $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, 248, 175.

Kobaltammine: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+$; Umwandl. i. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+++}$ i. Lsg. u. umgekehrt. B. Adell, 249, 251.

Kobaltcarbonyle, gemischte, m. verschied. Metallatomen im Molekül; I. I. $\text{Me}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, Me = Zn, Cd, Hg, Sn; II. $\text{Me}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, Me = In, Tl; III. $\text{Me}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, Me = Tl; Darst. d. Hochdrucksynth., Eigg., chem. Verhalten, Konst. W. Hieber, U. Teller, 249, 43.

Kobaltcarbonylwasserstoff. Bldg.-Tendenz i. Vgl. z. Eisencarbonylwasserstoff; Nichtexist. v. stabil. Carbonylhalogeniden. W. Hieber, U. Teller, 249, 58.

Kobaltnitridokomplex: $\text{K}_3[\text{Co}_2\text{N}_3]$; Darst. a. $\text{Co}(\text{NH}_2)_3 + \text{KNH}_2$, Eigg. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, 248, 175.

Kobaltsulfat-1-Hydrat. Ausscheidungskurve oberh. 100° . A. Benrath, 247, 147.

Kobaltsulfide: Co_3S_4 , CoS ; Darst., isotherm. Abbau v. Co_3S_4 m. H_2 b. 400° ; Dreistoffsyst. m. Antimon bzw. Wismut; Mischkristall-Bldg. m. NiS ; Abbauisoth. v. NiS-CoS . R. Schenck, P. von der Forst, 249, 76.

Kohlenmonoxyd. Katalyt. Oxydation v. — durch Kupferchromit u. Kupferdichromat i. Abhängigk. v. d. Temp.; Diskuss. d. Ergebnisse. K. Ladisch, A. Simon, 248, 137.

- Rk. m. oxydischen Rheniumverb. unt. direkt. Bldg. v. $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ b. 250 at. u. 270° ; Rk.-Mechanismus. W. Hieber, H. Fuchs, 248, 256.
- Rk. m. Rhenium, Halogenorhenaten(IV) u. Perrhenat unt. Bldg. v. Rheniumhalogenopentacarbonyl. W. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs, 248, 243.

Komplexbildung b. Lösen v. Silberhalogeniden i. d. entsprech. Halogenwasserstoffsäuren; Beständigkeit konst., Wärmetönung. W. Erber, 248, 32 u. 36.

Komplexverbindungen v. Äthanolammoniumchlorid bzw. Chloräthylammoniumchlorid u. Metallchloriden; Darst., Eigg. H. Brintzinger, B. Hesse, 248, 351.

- Chrom(III)- u. Kobalt(II)-Monoäthanolamin-Komplexe. H. Brintzinger, B. Hesse, 248, 345.

Konstitution v. $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ m. Hilfe von Potentialmess. v. Konz.-Ketten; Grundlage d. angew. Meth. O. Schmitz-Dumont, E. Schmitz, 247, 35.

- d. Arsen-Silicium-Legg. W. Klemm, P. Pirscher, 247, 211.
- d. Borsäure-Dioxyverb. H. Schäfer, 247, 96.
- v. Chrom(III)-amid u. Kobalt(III)-amid, Polymerisation z. Fadenmolekül. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, 248, 175.
- v. Chrom(III)- u. Kobalt(II)-Monoäthanolamin-Komplexen. H. Brintzinger, B. Hesse, 248, 345.
- v. gemischten Carbonylen m. Kobalt u. verschied. Metallatomen (Zn, Cd, Hg, In, Tl, Sn). W. Hieber, U. Teller, 249, 43.
- v. Legg. d. Elemente d. 4. Gruppe m. denen d. 5. Gruppe; syst. Übers. W. Klemm, P. Pirscher, 247, 211.
- v. Nickelrhodanidkomplexen i. Wasser, Wasser-Nichtelektrolytgemischen u. organischen Lösungsm. nach Lichtabsorptionsmessungen. A. v. Kiss, P. Cso-kán, 247, 205.
- d. Nitrososulfosalze d. Eisenreihe (Hinweis a. früh. Arbeiten d. Vf.). L. Cambi, 247, 22 u. 33.
- v. Rheniumcarbonylen n. Extinktionsmessungen i. Lsg. R. Schuh, 248, 276.
- v. Rheniumpentacarbonyl. W. Hieber, H. Fuchs, 248, 256.
- v. Triphenylzinnoxyd; Disproportionierung b. Erh. i. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO} + (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$. O. Schmitz-Dumont, H. Meyer, 248, 289.
- v. Wismutpermanganaten, basischen. F. Hein, H. Holzapfel, 248, 77.

Kristallform v. Berylliumorthoborat. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357.
 — v. Calciumsilikathydraten. W. Jander, B. Franke, **247**, 161.
 — v. Rheniumpentacarbonyl. W. Hieber, H. Fuchs, **248**, 256.
Kristallgitter v. Aluminiummolybdänborid ($\text{Al}_6\text{Mo}_7\text{B}_7$) u. **Wolframdiborid**. F. Halla, W. Thury, **249**, 229.
 — v. Bariumwismutoxychlorid u. -oxybromid bzw. Calciumwismutoxychloriden u. -oxybromiden. L. G. Sillén, A. S. Gjörling-Husberg, **248**, 135.
 — v. Chrom(III)-fluorid. H. v. Wartenberg, **249**, 100.
 — v. Kupfer(I)-nitrid. R. Juza, **248**, 118.
 — v. Lanthanoxyfluorid, Lösl. f. LaF_3 u. La_2O_3 . W. Klemm, H.-A. Klein, **248**, 167.
 — d. Leg.-Systeme Ca/Sr, Ca/Ba, Sr/Ba. W. Klemm, G. Mika, **248**, 155.
 — v. Magnesium-Quecksilber-Legg. (Mg_3Hg , Mg_5Hg_3 , MgHg , MgHg_2). G. Brauer, R. Rudolph, **248**, 405.
 — v. Magnesiumsilikat-Gelen m. zweidim. regelm. Struktur. H. Strese, U. Hofmann, **247**, 65.
 — v. Nioboxyden. G. Brauer, **248**, 1.
 — v. Thoriumdisilicid; Vgl. m. and. Siliciden. G. Brauer, A. Mitius, **249**, 325.
 — v. Thoriummonosulfid. E. F. Strotzer, M. Zumbusch, **247**, 415.
 — v. Titan-Mischkristst. m. Sauerstoff; Übergang z. TiO -Phase. P. Ehrlich, **247**, 53.
 — v. Titan(II)-jodid, Vanadin(II)-bromid u. -jodid. W. Klemm, L. Grimm, **249**, 198.
Kupfer. Frittungsvorgänge i. —Pulvern; Untersuchung d. Verlaufs n. versch. Methoden. G. F. Hüttig u. Mitarbeiter, **247**, 221.
 — Legg. m. Nickel: katalyt. Zerfall d. Ameisensäuredampfes, Aktivierungsenergie. G. Rienäcker, H. Bade, **248**, 45.
 — Legg. m. Platin: katalyt. Zerfall d. Ameisensäuredampfes, katalyt. Überstruktureffekt, Aktivierungsenergie. G. Rienäcker, H. Hildebrandt, **248**, 52.
 — (pulverförm.); Abgabe v. H_2O u. N_2 m. max. Geschwindigk. b. best. Auflockerungstempp. G. F. Hüttig, H. Theimer, W. Breuer, **249**, 134.
Kupfer-Komplexverbindungen: $(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cl})_2[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})[\text{CuCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_2[\text{CuCl}_4] \cdot \text{aq.}$; Darst., Eigg. H. Brintzinger, B. Hesse, **248**, 351.
Kupfer-Nitriloessigsäure-Verbindungen: $\text{H}_4[\text{Cu}(\text{NC}_6\text{H}_6\text{O}_6)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{NC}_6\text{H}_6\text{O}_6)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, G. Hesse, **249**, 299.
Kupferäthylendiamintetraessigsäure: $[\text{CuC}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8]\text{H}_2$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, G. Hesse, **249**, 113.
Kupferdichromat. Darst.; Röntgendiagr.; katalyt. Oxydation v. CO m. CuCr_2O_7 ; Diskuss. d. Ergebnisse. R. Ladisch, A. Simon, **248**, 137.
Kupferchromit. Darst. v. katalyt. wirks. CuCr_2O_4 z. Oxydation v. CO; Röntgendiagr.; CO-Verbrennung i. Abhängigk v. d. Temp. d. Katalysators, Diskuss. d. Ergebnisse. R. Ladisch, A. Simon, **248**, 137.
Kupfer(I)-nitrid. Röntgendiagr., Kristallstruktur. R. Juza, **248**, 118.

L

Lanthanoxyfluorid. Darst., Kristallgitter, Lösl. f. LaF_3 u. La_2O_3 . W. Klemm, H.-A. Klein, **248**, 167.
Legierungen, binäre, v. Arsen u. Silicium; Erstarrungsdiagr., Röntgendiagr., Molvoll. W. Klemm, P. Pirscher, **247**, 211.
 — v. Magnesium m. Quecksilber; Röntgendiagr., Konst. G. Brauer, R. Rudolph, **248**, 405.
Leitvermögen, elektrisches, v. basisch. Aluminiumchlorid-Lsgg. H. W. Kohlschütter, P. Hantelmann, K. Diener, H. Schilling, **248**, 319.
Lichtabsorption. Änderung b. d. Rk.: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{++} + \text{SO}_4^{--}$. B. Adell, **249**, 251.
 — v. Chromationen ($\text{CrO}_4^{''}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{''}$). G. Jander, H. Spandau, **249**, 65.

Lichtabsorption. v. Komplexen d. Titans m. aromatischen Oxyverbindungen; Best. d. Komplex-Gleichgew. m. Chromotropsäure. A. v. Endrédy, F. Brugger, **249**, 263.

- v. Nickelrhodanidkomplexen i. Wasser, Wasser-Nichtelektrolytgemischen u. organischen Lösungsm. Á. v. Kiss, P. Csokán, **247**, 205.
- v. Rheniumcarbonylen i. Lsg. v. Dioxan u. Hexan; Vgl. m. and. Carbonylen. R. Schuh, **248**, 276.
- v. Uranylkomplexen d. Aldiminreihe i. Lsg., Konst., Diskuss. d. Ergeb. Á. v. Kiss, G. Nyiri, **249**, 340.

Lithiumberylliumborate. Erschmelzen u. Gießen v. Gläsern, Analyse; chem. Resistenz, Wasserdampfaufnahme; Eigg., D., Brechungszahl, Durchlässigkeit f. Röntgenstrahlen; Röntgendiagr. v. Kristallisationsprodd. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357.

Lithiumborate: LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; Nachweis b. d. Kristallisationsprodd. v. Lithiumberylliumboratgläsern; Röntgendiagr. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357.

Löslichkeit v. Aluminiumchlorid, d. Alkalimetallchloride u. d. Doppelchloride $(\text{NH}_4)_2[\text{TiCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ in wäbr. Salzsäure. W. Seidel, W. Fischer, **247**, 367.

- v. Aluminiumchlorid u. weiterer Metallchloride i. äth.-wäbr. Salzsäure. W. Fischer, W. Seidel, **247**, 333.
- v. Deuterium i. Nickel zw. $200-1120^\circ$; Vgl. m. Wasserstoff-Nickel. A. Sieverts, W. Danz, **247**, 131.
- v. Deuterium u. Wasserstoff i. Niob bis 900° aufwärts. A. Sieverts, H. Moritz, **247**, 124.
- v. einigen Chloriden d. Hauptgr. d. Per. Syst. u. d. Manganiden-Reihe in Salzsäure v. 0° b. versch. HCl-Konz.; Vgl. m. Löslichk. i. äth.-wäbr. Salzsäure. W. Fischer, **247**, 384.
- v. Kupferpulvern i. verd. HNO_3 n. versch. Vorerhitzung. G. F. Hüttig u. Mitarbeiter, **247**, 221.
- v. Magnesiumoxyd u. Vanadinpentoxyd i. Ammoniumrhodanid-Lsg. n. d. Erhitzen d. Oxydgemische a. versch. Tempp. W. Jander, G. Lorenz, **248**, 105.
- d. Monohydrate v. MgSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 , MnSO_4 , ZnSO_4 oberh. 100° . A. Benrath, **247**, 147.
- v. Sauerstoff i. Niob i. fest. Zustand. G. Brauer, **248**, 1.
- v. Sauerstoff i. Titan i. fest. Zustand. P. Ehrlich, **247**, 53.
- v. Scandiumverbindungen i. $\text{H}_2\text{O}:\text{Sc}(\text{OH})_3$ b. Ggw. v. NH_4OH u. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; $\text{NH}_4\text{-Sc}-\text{tartrat}$. W. Fischer, R. Bock, **249**, 146.
- v. Silberhalogeniden i. d. entsprech. Halogenwasserstoffsäuren bei 0° u. 25° ; Abhängigk. v. d. Säurekonz. W. Erber, **248**, 32 u. 36.
- i. Wasser oberh. v. 100° v.: Borax, Natriumthiosulfat, Borsäure, Rohrzucker, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Hydrazinsulfat, Uranylnitrat, Strontiumnitrat, Natriumchromat, Kaliumoxalat, Kaliumhydrogenoxalat, Ammoniumoxalat. A. Benrath, **249**, 245.
- Löslichkeitsgleichgewicht** i. d. Systst. $\text{BaBr}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CdBr}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{SrBr}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ oberh. 100° . A. Benrath, **247**, 147.
- i. Syst. $\text{CdO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ bei 100° u. 80° . R. Scholder, E. Staufenbiel, **247**, 259.

Lösungswärme s. Wärmetonung d. Lsg.

M

Magnesium. Lösungswärme v. — $(\text{MgCl}_2$ red. m. K). H. Bommer, E. Hohmann, **248**, 357.

— Nichtexist. e. Verb. m. Chrom. H. v. Wartenberg, **249**, 100.

Magnesiumalmagame. Verbb.: Mg_3Hg , Mg_5Hg_2 , Mg_2Hg , Mg_5Hg_3 , MgHg , MgHg_2 ; Darst., D., Röntgendiagr.; Löslichk. v. Hg in Mg. G. Brauer, R. Rudolph, **248**, 405.

Magnesiumchlorid. Lsg.-Wärme, Röntgendiagr. H. Bommer, E. Hohmann, **248**, 373.

Magnesiumfluorid. Bldg.-Wärme. H. v. Wartenberg, **249**, 100.

Magnesiumindiumchlorid: $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{InCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Darst., Eigg. F. Ensslin, H. Dreyer, 249, 119.

Magnesiumoxyd. Rk. m. Vanadinpentoxyd i. fest. Zustände; Röntgendiagr., Eigg. d. Zwischenzustände, Rk.-Mechanismus. W. Jander, G. Lorenz, 248, 105.

Magnesiumsilikat-Gele m. zweidimens. regelm. Struktur; Darst., Eigg., Analyse, Röntgendiagr., Konst., D., Brechungszahl, Basenaustauschvermögen, Entwässerung. H. Strese, U. Hofmann, 247, 65.

Magnesiumsulfat-1-Hydrat. Ausscheidungskurve oberh. 100° . A. Benrath, 247, 147.

Magnesiumvanadat. Zwischenzustände b. d. Bldg. i. fest. Zustände; Rk.-Mechanismus. W. Jander, G. Lorenz, 248, 105.

Magnetismus d. Halogenwasserstoffe; Diskuss. d. Ergebn. P. Ehrlich, 249, 219.
— d. Nitrososulfosalze d. Eisenreihe (Hinweis a. früh. Arbeiten d. Vf.). L. Cambi, 247, 22.
— v. Titan-Mischkristst. m. Sauerstoff. P. Ehrlich, 247, 53.
— v. Titandihalogeniden u. Vanadin(II)-jodid. Diskuss. d. Ergebn. W. Klemm, L. Grimm, 249, 209.
— v. Uran u. Uran(IV)-chlorid. H. Bommer, 247, 249.

Manganchloridhydrate. Zustandsdiagr.; Lösl.-Gleichgew. oberh. 100° . A. Benrath, 247, 147.

Manganmetasilikat. Rk. i. fest. Zustände m. Calciumoxyd unterh. 800° ; Rk.-Mechanismus. J. A. Hedvall, N. Isakson, G. Lander, S. Pålsson, 248, 229.

Mangansulfat-1-Hydrat. Ausscheidungskurve oberh. 100° . A. Benrath, 247, 147.

Mannit. Einfl. a. d. Azidität d. Borsäure. H. Schäfer, 247, 96.

Maßanalyse. Best. v. Borsäure; Einfl. v. Polyalkoholen. H. Schäfer, 247, 96.

Minerale. Antigorit, Glimmer, Hectorit (Magnesium-Montmorillonit), Montmorillonit; Eig., Röntgendiagr., Brechungszahl, Basenaustauschvermögen. H. Strese, U. Hofmann, 247, 65.
— Darst. v. reinem Niobpentoxyd aus Koppit. G. Brauer, 248, 1.

Mischkristalle v. Titan m. Sauerstoff; Kristallgitter, D., Molvol., Magnetism., Flüchtigk. P. Ehrlich, 247, 53.

Molvolumen i. Syst. Arsen-Silicium. W. Klemm, P. Pirscher, 247, 211.
— v. Thoriumsulfiden. E. F. Strotzer, M. Zumbusch, 247, 415.
— v. Titan-Mischkristst. m. Sauerstoff. P. Ehrlich, 247, 53.
— v. Titan- u. Vanadindihalogeniden; Vgl. m. d. Dihalogeniden d. Übergangselemente. W. Klemm, L. Grimm, 249, 198.

Molybdän. Rk. m. P-Dampf. F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, 248, 209.

Molybdänaluminiumborid: $\text{Mo}_7\text{Al}_6\text{B}_7$; Darst., Analyse, D., Röntgendiagr. F. Halla, W. Thury, 249, 229.

Molybdänphosphide: MoP_2 , MoP , Mo_3P ; Darst., Abbau, Dampfdruck, D., Röntgendiagr., Bldg.-Wärme v. MoP_2 . F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, 248, 209.

Molybdäntrisulfid. Zerfall i. $\text{MoS}_2 + \text{S}$ b. Erhitzen a. 400° . W. Biltz, A. Köcher, 248, 172.

Montmorillonit. Brechungszahl, Basenaustauschvermögen. H. Strese, U. Hofmann, 247, 65.

N

Nachruf f. Walther Nernst. W. Biltz, O. Hönnigschmid, W. Klemm, 248, 313.
— f. Friedrich Weibke. W. Klemm, 247, 185.
— f. Eduard Zintl; eingehende Besprechung aller Arbeiten u. wissenschaftl. Leistungen. W. Klemm, 247, 1.

Natriummetabismutat. Darst. durch Oxyd. einer Bismutit-Lsg.; Analyse, Eigg., Farbe; i. 50% NaOH Bildung des Orthobismutats. R. Scholder, H. Stobbe 247, 392.

Natriumbromohydroxocadmatus: $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_{3,75}\text{Br}_{0,25}]$; Darst. R. Scholder, E. Staufenbiel, 247, 259.

Natriumhexafluoroindat(III). Darst., Eigg., Hydrolyse, Löslichk. F. Ensslin, H. Dreyer, 249, 119.

Natriumhydroxocadmate: $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4 \cdot 1/2 \text{NaOH} \cdot 1 - 11/2 \text{H}_2\text{O}]$, $\text{Na}_3[\text{Cd}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$; Darst., Konst., therm. Entwässerung; Löslichk. i. NaOH bei 100° u. 80° . R. Scholder, E. Staufenbiel, 247, 259.

Natriumhydrogenselenid. Wärmeinhalt/Mol, Umwandlungstemp. u. -wärme. W. Teichert, 247, 113.

Natriumsilberthiosulfat: $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ i. wäbr. Lsg., Darst., Analyse, Konst. durch Potentialmessungen. O. Schmitz-Dumont, E. Schmitz, 247, 35.

Natriumsulfat (wasserfrei). Ausscheidungskurve oberh. 235° . A. Benrath, 247, 147.

Natriumhydrogensulfid. Wärmeinhalt/Mol, Umwandlungstemp. u. -wärme. W. Teichert, 247, 113.

Nickel. Legg. m. Kupfer: katalyt. Zerfall des Ameisensäuredampfes, Aktivierungsenergie. G. Rienäcker, H. Bade, 248, 45.

— Löslichk. f. Deuterium; Isothermen, Vgl. m. d. Löslichk. f. Wasserstoff. A. Sieverts, W. Danz, 247, 131.

Nickel-Komplexverbindungen: $(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cl})_2[\text{NiCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cl})_4[\text{NiCl}_6]$, $(\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_2[\text{NiCl}_4] \cdot \text{aq.}$; Darst., Eigg. H. Brintzinger, B. Hesse, 248, 351.

Nickeläthylendiamintetraessigsäure: $[\text{NiC}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8]\text{H}_2$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, G. Hesse, 249, 113.

Nickelcarbonyl. Darst. aus d. Halogeniden durch Hochdrucksynth. ohne u. mit Cu u. Ag als Beimetall; Rk.-Mechanismus. W. Hieber, H. Behrens, U. Teller, 249, 26.

Nickelchlorid. Fällung d. Nickels als — i. äth.-wäbr. Salzsäure; Trennung v. Eisen u. Kobalt. W. Fischer, W. Seidel, 247, 333.

Nickeldinitrilotriessigsäure: $\text{H}_4[\text{Ni}(\text{NC}_6\text{H}_5\text{O}_6)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, G. Hesse, 249, 299.

Nickelrhodanidkomplexe. Extinktionskoeff., Lichtabsorption; Konst. i. Wasser, Wasser-Nichtelektrolytgemischen u. organischen Lösungsm. Á. v. Kiss, P. Cso-kán, 247, 205.

Nickelsulfathydrate. Zustandsdiagr. i. t-c- u. t-p-c-Darst.; Ausscheidungskurve d. Monohydr. oberh. 100° . A. Benrath, 247, 147.

Nickelsulfid: NiS; Mischkristall-Bldg. m. CoS sowie FeS; Abbausotherme b. 600° v. NiS-CoS bzw. NiS-FeS. R. Schenck, P. von der Forst, 249, 76.

Niob. Darst., Kristallgitter, Löslichk. v. Sauerstoff. G. Brauer, 248, 1.

— Löslichk. f. Wasserstoff u. Deuterium; Isobaren, Isothermen, Vgl. m. Vanadin u. Tantal. A. Sieverts, H. Moritz, 247, 124.

— Rk. m. P-Dampf. A. Reinecke, F. Wiechmann, M. Zumbusch, W. Biltz, 249, 1.

Niobate d. Kaliums ($4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ u. $7\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); Darst., gleichart. Struktur. F. Windmaisser, 248, 283.

Niobmonoxyd. Darst.; Kristallstruktur, Homogenitätsgebiet. G. Brauer, 248, 1.

Niobdioxyd. Darst., Kristallgitter, Homogenitätsgebiet. G. Brauer, 248, 1.

Niobpentoxyd. Darst. v. reinem — aus Koppit, Abtrennung v. Titan, Analyse; Röntgendiagr. v. drei Modifikationen; Smp., Umsetzung m. NbO_2 ; Reduktion m. Wasserstoff, Homogenitätsgebiet, Farbe. G. Brauer, 248, 1.

Niobphosphide: NbP_2 , NbP ; Darst., Röntgendiagr.; Isodimorphismus v. NbP u. TaP. A. Reinecke, F. Wiechmann, M. Zumbusch, W. Biltz, 249, 1.

Nitrilotriessigsäure. Salze u. Komplexverbb. m. Uran, Eisen, Nickel u. Kupfer; Darst., Analyse, Eigg., Konst. H. Brintzinger, G. Hesse, 249, 299.

Nitrososulfosalze d. Eisenreihe. Hinweis a. früh. Arbeiten des Vf. (Darst., Rk.-Mechanismus b. Zers., Red., Konst., Magnetism., Dipolmoment). L. Cambi, 247, 22, 33.

— Bemerkk. z. vorsteh. Abhandlung v. L. Cambi. W. Hieber, R. Nast, 247, 31.

Nomenklatur-Richtsätze d. Int. Union f. Chemie. 247, 309.

0

Oleum. Einw. auf Chloroform. E. Mazurs, 249, 278.

Organometalcarbonyl. Darst. v. Diäthylbleieisentetracarbonyl; Eigg. F. Hein, H. Pobloth, 248, 84.

Organometalcarbonyl. Darst. v. Methylquecksilbereisentetracarbonyl; chem. Verh. F. Hein, E. Heuser, **249**, 293.

Oxalat-Ionen. Rk. m. basischen Aluminiumchlorid-Lsgg. H. W. Kohlschütter, P. Hantelmann, K. Diener, H. Schilling, **248**, 319..

P

Periodisches System d. Verbindungen. J. N. Frers, **249**, 281.

ortho-Phenantrolin. Rk. m. Rheniumcarbonylen unt. Bldg. v. aminsubst. Deriv. W. Hieber, H. Fuchs, **248**, 269.

Tetraphenylzinn durch Disproportionierung v. $(C_6H_5)_3SnOSn(C_6H_5)_3$; Struktur. O. Schmitz-Dumont, H. Meyer, **248**, 289.

Triphenylzinnoxyd (Bis-triphenyl-zinn-äther). Darst., Eigg., chem. Verh., Konst., Disproportionierung b. Erh. i. $(C_6H_5)_2SnO + (C_6H_5)_4Sn$. O. Schmitz-Dumont, H. Meyer, **248**, 289.

Phosphide v. Chrom, Molybdän u. Wolfram; Darst., Abbau, Dampfdruck, D., Röntgendiagr., Bldg.-Wärmen d. Diphosphide. F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.

— v. Niob u. Vanadin; Darst., Abbau, Dampfdruck, D., Röntgendiagr., Bldg.-Wärme v. VP_2 ; Vgl. m. Tantalphosphiden. M. Zumbusch, W. Biltz, A. Reinecke, F. Wiechmann, **249**, 1.

Phosphor. Dampfdruck üb. Chrom-, Molybdän- u. Wolframphosphiden. F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.

— Dampfdruck üb. Vanadinphosphiden. M. Zumbusch, W. Biltz, **249**, 1.

Platin. Legg. m. Kupfer: katalyt. Zerfall d. Ameisensäuredampfes, katalyt. Überstruktureffekt, Aktivierungsenergie. G. Rienäcker, H. Hildebrandt, **248**, 52.

Polymerisation v. Chrom(III)- u. Kobalt(III)-amid, Bldg.-Mechanismus. O. Schmitz-Dumont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, **248**, 175.

— v. Chromoxyfluorid durch Wärme oder Licht. H. v. Wartenberg, **247**, 135.

— v. Schwefelmonoxyd. P. W. Schenk, **248**, 297.

Potentialmessung i. währ. Lsg. z. Konst.-Ermittel. v. $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$; Grundl. d. angew. Meth. O. Schmitz-Dumont, E. Schmitz, **247**, 35.

Potentiometrie. Titration b. basischen Aluminiumchlorid-Lsgg. m. Natronlauge u. m. Ammoniumoxalat. H. W. Kohlschütter, P. Hantelmann, K. Diener, H. Schilling, **248**, 319.

Pyknometer. Bemerk. z. Dichte-Best. m. d. Mikropyknometer. F. Halla, W. Thury, **249**, 229.

Pyridin. Rk. m. Rheniumcarbonylen unt. Bldg. v. aminsubst. Deriv. W. Hieber, H. Fuchs, **248**, 269.

Q

Quecksilber-Komplexverbindungen: $[ClHg(NH_2)(C_2H_4OH)]Cl$, $[ClHg(NH_2)(C_2H_4Cl)]$ ·Cl; Darst., Eigg. H. Brintzinger, B. Hesse, **248**, 351.

Quecksilber-Magnesium-Legierungen. Verbb.: Mg_3Hg , Mg_5Hg_2 , Mg_2Hg , Mg_5Hg_3 , $MgHg$, $MgHg_2$; Darst., D., Röntgendiagr.; Löslichk. v. Hg in Mg. G. Brauer, R. Rudolph, **248**, 405.

Quecksilber-Organoverbindungen. Rk. m. Calciumeisencarbonylwasserstoff-Lsg.; Darst. v. $(CH_3Hg)_2Fe(CO)_4$. F. Hein, E. Heuser, **249**, 293.

— Rkk. m. $Fe(CO)_5$ u. $H_2Fe(CO)_4$. F. Hein, H. Pobloth, **248**, 84.

Quecksilberhydroxokomplex. Versuche z. Darst. eines Natriummercurats. R. Scholder, E. Staufenbiel, **247**, 259.

R

Raumerfüllung v. Phosphor i. Chrom-, Molybdän- u. Wolframphosphiden. F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.

— v. Phosphor i. Vanadinphosphiden; Vgl. m. Tantalphosphiden. M. Zumbusch, W. Biltz, **249**, 1.

— v. Schwefel i. Thoriumsulfiden. E. F. Strotzer, M. Zumbusch, **247**, 415.

Reaktion, chemische, v. basisch. Aluminiumchlorid-Lsgg. m. Oxalat-ionen. H. W. Kohlschütter, P. Hantelmann, K. Diener, H. Schilling, **248**, 319.

Reaktion, chemische, zw. Chlordioxyd u. Fluor unt. Bldg. v. ClO_2F .
 H. Schmitz, H. J. Schumacher, **249**, 238.

— v. Chrom, Molybdän u. Wolfram m. P-Dampf. F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.

— i. fest. Zustände zw. Calciummoxyd u. Manganmetasilikat bzw. Bleisilikaten unterh. 800° . J. A. Hedvall, N. Isakson, G. Lander, S. Pålsson, **248**, 229.

— i. fest. Zustände zw. Magnesiummoxyd u. Vanadinpentoxyd, Rk.-Mechanismus. W. Jander, G. Lorenz, **248**, 105.

— v. Fluor m. Cr, CrF_3 , CrCl_3 , CrO_3 u. CrO_2Cl_2 . H. v. Wartenberg, **247**, 135.

— v. Niob u. Vanadin m. P-Dampf. M. Zumbusch, W. Biltz, A. Reinecke, F. Wiechmann, **249**, 1.

— d. Nitrososulfosalze d. Eisenreihe (Hinweis a. früh. Arbeiten d. Vf.). L. Cambi **247**, 22; 33.

— v. oxydischen Rheniumverb. m. Kohlenoxyd unt. direkt. Bldg. v. $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ b. 250 at u. 270° . W. Hieber, H. Fuchs, **248**, 256.

— zw. Polythionsäuren u. schwefliger Säure bzw. Thioschwefelsäure b. versch. Temp. u. Säuregrad. H. Stamm, O. Seipold, M. Goehring, **247**, 277.

— v. Rhenium, Halogenorhenaten(IV) u. Perrhenat m. Kohlenoxyd unt. Bldg. v. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$. W. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs, **248**, 243.

— v. Schwefelmonoxyd m. Chlor. P. W. Schenk, **248**, 297.

— v. Thorium m. Schwefeldampf. E. F. Strotzer, M. Zumbusch, **247**, 415.

Reaktionsmechanismus d. Hochdrucksynthesen v. Carbonylen d. Eisenreihe aus d. Halogeniden ohne u. mit Cu u. Ag als Beimetalle. W. Hieber, H. Behrens, U. Teller, **249**, 26.

— d. Hochdrucksynth. v. „gemischten Carbonylen“ m. Kobalt u. verschied. Metallatomen (Zn, Cd, Hg, In, Tl, Sn). W. Hieber, U. Teller, **249**, 43.

— d. Magnesiumvanadat-Bldg. i. fest. Zustände; Eigg. d. Zwischenzustände. W. Jander, G. Lorenz, **248**, 105.

— b. d. Umsetz. v. oxydischen Rheniumverb. m. Kohlenoxyd unt. Bldg. v. $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ b. 250 at u. 270° . W. Hieber, H. Fuchs, **248**, 256.

— b. Zers. d. Nitrososulfosalze d. Eisenreihe (Hinweis a. früh. Arbeiten d. Vf.). L. Cambi, **247**, 22, 33.

Reduktionsvermögen v. Nitrososulfosalzen d. Eisenreihe (Hinweis a. früh. Arbeiten d. Vf.). L. Cambi, **247**, 22, 33.

Halogenorhenat(IV). Rk. m. Kohlenoxyd unt. Bldg. v. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$; Bldg.-Tendenz. W. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs, **248**, 243.

Perrhenat. Rk. m. Kohlenoxyd b. Anw. v. halogen. Kohlenwasserstoffen unt. Bldg. v. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$. W. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs, **248**, 243.

— Rk. m. Kohlenoxyd bei 250 at u. 270° unt. Bldg. v. $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$; Rk.-Mechanism. W. Hieber, H. Fuchs, **248**, 256.

Rhenium. Best., quant., durch Elektrolyse; Trennung d. Re v. Mo durch H_2S -Fällung. A. Voigt, **249**, 225.

— Rk. m. Kohlenoxyd b. Anw. halogenliefernd. Subst. (CuHalg_2 u. NiHalg_2). W. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs, **248**, 243.

Rheniumcarbonyle: $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Halg}$; Absorptionsspektren v. Dioxan- u. Hexan-Lsgg.; Konst., Vgl. m. and. Carbonylen. R. Schuh, **248**, 276.

Rheniumpentacarbonyl. Darst. durch Rk. v. oxydischen Rheniumverb. m. Kohlenoxyd b. 250 at u. 270° , Mol.-Gew., Eigg., chem. Verh. gegenüb. Halogenen, Konst. W. Hieber, H. Fuchs, **248**, 256.

Rheniumcarbonyle, aminsubstituierte: $\text{ReHalg}(\text{CO})_3\text{Pyr}_2$, $\text{ReHalg}(\text{CO})_3\text{Phtrl}$, $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Pyr}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Phtrl}$; Darst., Eigg., Vgl. m. d. aminsubst. Chromcarbonylen. W. Hieber, H. Fuchs, **248**, 269.

Rheniumcarbonylwasserstoff. Bldg. b. d. Hochdrucksynthese a. Rheniumheptasulfid u. Kohlenoxyd b. Ggw. v. Feuchtigk. od. Wasserstoff. W. Hieber, H. Fuchs, **248**, 256.

Rheniumhalogenopentacarbonyl. Darst. durch Rk. v. Kohlenoxyd m. Rhenium, Halogenorhenat(IV) u. Perrhenat; Eigg., Stabilitätsverhältnisse, chem. Verh., Dampfdruck. W. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs, **248**, 243.

Rheniumheptoxyd. Rk. m. Kohlenoxyd b. 200 at u. 250° unt. Bldg. v. $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$; Rk.-Mechanism. W. Hieber, H. Fuchs, **248**, 256.

Röntgendiagramme v. Aluminiummolybdänborid ($Al_6Mo_7B_7$) u. Wolfram-diborid. F. Halla, W. Thury, **249**, 229.
 — v. Calciumsilikathydraten. W. Jander, B. Franke, **247**, 161.
 — v. Calciumwismutoxyhalogeniden. L. G. Sillén, A. S. Gjörling-Husberg, **248**, 121.
 — v. Chloriden d. seltenen Erden, sowie YCl_3 , $ScCl_3$ u. $MgCl_2$. H. Bommer, E. Hohmann, **248**, 373.
 — v. Chrom-, Molybdän- u. Wolframphosphiden. F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.
 — v. Jodiden d. seltenen Erden, sowie YJ_3 . E. Hohmann, H. Bommer, **248**, 383.
 — v. Kristallisationsprodd. v. Lithiumberylliumboratgläsern. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357.
 — v. Kupferchromit u. Kupferdichromat. R. Ladisch, A. Simon, **248**, 137.
 — v. Magnesium-Quecksilber-Llegg., Konst. G. Brauer, R. Rudolph, **248**, 405.
 — v. Magnesiumoxyd-Vanadinpentoxyd-Gemischen n. d. Erhitz. a. versch. Tempp. W. Jander, G. Lorenz, **248**, 105.
 — v. Magnesiumsilikat-Gelen; Antigorit, Glimmer, Hectorit. H. Strese, U. Hofmann, **247**, 65.
 — v. Niob- u. Vanadinphosphiden. M. Zumbusch, W. Biltz, A. Reinecke, F. Wiechmann, **249**, 1.
 — i. Syst. Arsen-Silicium. W. Klemm, P. Pirscher, **247**, 211.
 — d. Syst. Nb/Nb_2O_5 . G. Brauer, **248**, 1.
 — v. Thoriumdisilicid. G. Brauer, A. Mitius, **249**, 325.
 — v. Thoriumsulfiden. E. F. Strotzer, M. Zumbusch, **247**, 415.
 — d. Syst. Titan/Titanoxyd. P. Ehrlich, **247**, 53.
 — v. Titan- u. Vanadindihalogeniden. W. Klemm, L. Grimm, **249**, 198.
 — v. Wismutpermanganaten, basischen. F. Hein, H. Holzapfel, **248**, 77.
Röntgenstrahlen. Durchlässigkeit v. Lithiumberylliumboratgläsern f. —. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357.
Rhodanide. Ausäthern d. — z. Darst. reiner Scandiumverbindungen; Trennungseffekt, Arbeitsvorschrift. W. Fischer, R. Bock, **249**, 146.
Rubidiumhydrogenselenid. Wärmeinhalt/Mol, Umwandlungstemp. u. -wärme. W. Teichert, **247**, 113.
Rubidiumhydrogensulfid. Wärmeinhalt/Mol, Umwandlungstemp. u. -wärme. W. Teichert, **247**, 113.

S

Salzsäure. Löslich k. i. äth.-wäBr. — v. Aluminiumchlorid u. weiteren Metallchloriden. W. Fischer, W. Seidel, **247**, 333.
 — Löslich k. i. — v. 0° b. verschied. HCl-Konz. (einige Chloride d. Hauptgr. d. Per. Syst. u. d. Manganiden-Reihe). W. Fischer, **247**, 384.
 — Löslich k. i. wäBr. — v. Aluminiumchlorid, d. Alkalimetallchloride u. d. Doppelchloride: $(NH_4)_2[TiCl_6]$, $(NH_4)_2[SnCl_6]$. W. Seidel, W. Fischer, **247**, 367.
Sauerstoff. Gleichgew., het., d. Systst. $Ag/Cr/O$, $Ag/Mn/O$ u. $Ag/V/O$. R. Schenck, A. Bathe, H. Keuth, S. Süss, **249**, 88.
Scandium. Darst. reiner Scandiumverbindungen; Nachprüf. bekannt. Fällungs-Rkk., Verflüchtigungsverff. (fraktion. Kondensat. d. Chloride, Sublimat. d. Acetylacetone), Ausäthern d. Rhodanide, Trennungseffekte; Arbeitsvorschrift. W. Fischer, R. Bock, **249**, 146.
Scandiumhalogenide: $ScCl_3$, $ScBr_3$; Darst., Lsg.- u. Bldg.-Wärm. H. Bommer, E. Hohmann, **248**, 373.
Schmelzpunkt v. Chrom(IV)-fluorid (Erweichungspkt.). H. v. Wartenberg, **247**, 135.
Schrumpfungsvorgänge an Kupferpulvern b. d. Frittung. G. F. Hüttig u. Mitarbeiter, **247**, 221.
Schwefel. Rk. m. Thorium; Dampfdruck üb. Th_2S_7 u. ThS_2 . E. F. Strotzer, M. Zumbusch, **247**, 415.

Schwefelmonoxyd. Mol.-Gew.-Best., therm. Zerfall, Rk. m. Cl_2 , Verh. i. Lsg. (CHCl_3 , CCl_4), Polymerisation; Diskuss. d. Versuchsergebn. P. W. Schenk, 248, 297.

Schwefeldioxyd. Katalyt. Oxydation v. — durch $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ -Gemische n. versch. Vorerhitzung. W. Jander, G. Lorenz, 248, 105.

Schwefeltrioxyd. Einw. auf Chlorofor m. E. Mazurs, 249, 278.

Polyschwefeloxyd. S_nO_{n-x} ($x < n$); durch Zerfall d. gasf. Schwefelmonoxyds bzw. i. Lsgg. v. CHCl_3 u. CCl_4 . P. W. Schenk, 248, 297.

Thioschwefelsäure. Rk. m. versch. Polythionsäuren b. versch. Temp. u. Säuregrad, Elektrolyteffekt b. d. Rk. H. Stamm, O. Seipold, M. Goehring, 247, 277.

Schweiflige Säure. Rk. m. versch. Polythionsäuren b. versch. Temp. u. Säuregrad; Elektrolyteffekt b. d. Rk. H. Stamm, O. Seipold, M. Goehring, 247, 277.

Hydrogenselenide d. Alkalimetalle; Wärmeinhalte/Mol, Umwandlungstempp. u. -wärmen. W. Teichert, 247, 113.

Seltene Erden s. Erden, seltene.

Silber. Oxydation durch Sauerstoffgas b. höher. Temp. i. Ggw. v. Rh, MnO , Cr_2O_3 unt. Bldg. v. $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$, $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$; Aktivierung v. Ag durch V_2O_5 . R. Schenck, A. Bathe, H. Keuth, S. Süss, 249, 88.

Silberbismutat. Darst. durch doppelte Umsetzung m. NaBiO_3 . R. Scholder, H. Stobbe, 247, 392.

Silberchromit: $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$; Bldg. b. Einw. v. Sauerstoffgas auf Silber u. Chrom(III)-oxyd; Oxydation (reversibel) z. Chromat i. Ggw. v. Ag. R. Schenck, A. Bathe, H. Keuth, S. Süss, 249, 88.

Silberhalogenide. Löslichk. v. — i. d. entsprech. Halogenwasserstoffsäuren; Lösungswärme, Komplexbildungsenergie. W. Erber, 248, 32 u. 36.

Silbermanganit: $\text{Ag}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$; Bldg. b. Oxydation v. Ag durch Sauerstoffgas b. Anw. v. MnO . R. Schenck, A. Bathe, H. Keuth, S. Süss, 249, 88.

Silberrhodinit: $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}_4$; Bldg. b. Oxydation v. Ag durch Sauerstoffgas b. Anw. v. Rh. R. Schenck, A. Bathe, H. Keuth, S. Süss, 249, 88.

Silberthiosulfatkomplex i. wäbr. Lsg.; $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, Darst., Konst. durch Potentialmessungen. O. Schmitz-Dumont, E. Schmitz, 247, 35.

Silicid d. Thoriums: ThSi_2 ; Darst., Analyse, D., Kristallgitter, Vgl. m. and. Siliciden. G. Brauer, A. Mitius, 249, 325.

Siliciumarsenide: SiAs , SiAs_2 ; Eigg., chem. Verh., As-Dissoziationsdruck, Molvoll.; Vgl. m. verwandt. Systst. W. Klemm, P. Pirscher, 247, 211.

Sorption v. Farbstoffen durch $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ -Gemische n. versch. Vorerhitzung. W. Jander, G. Lorenz, 248, 105.

Stickoxydkomplexe, anorganische. Struktur- u. Valenztheorie. F. Seel, 249, 308.

Stickstofftribromid. Bemerk. z. Abh. v. L. Birkenbach u. M. Linhard. M. Schmeisser, 247, 308.

— Hinweis auf eine frühere Arbeit d. Verff. L. Birkenbach, M. Linhard, 247, 307.

Strontium. Legg. m. Calcium u. Barium; Darst., Röntgendiagr., D., Lösl. W. Klemm, G. Mika, 248, 155.

Strontiumbromidhydrate. Lösl.-Gleichgew. oberh. 100° ; Umwandl.-Punkte. A. Benrath, 247, 147.

Strontiumchloridhydrate. Lösl.-Gleichgew. oberh. 100° ; Umwandl.-Punkte. A. Benrath, 247, 147.

Strontiumhydroxocadmatus: $\text{Sr}_2[\text{Cd}(\text{OH})_6]$; Darst. R. Scholder, E. Staufenbiel, 247, 259.

Struktur d. Magnesiumsilikat-Gele. H. Strese, U. Hofmann, 247, 65.

Hydrogensulfide d. Alkalimetalle; Wärmeinhalte/Mol, Umwandlungstempp. u. -wärmen. W. Teichert, 247, 113.

System, binäres. Arsen-Silicium; Konst., Röntgendiagr., Molvoll. W. Klemm, P. Pirscher, 247, 211.

— Calcium-Barium, Calcium-Strontium u. Strontium-Barium; Röntgendiagr., D., Lösl. W. Klemm, G. Mika, 248, 155.

— $\text{CdBr}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{SrBr}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$; Lösl.-Gleichgew. oberh. 100° . A. Benrath, 247, 147.

— Magnesium-Quecksilber; Röntgendiagr., Konst. G. Brauer, R. Rudolph, 248, 405.

System, binäres. Nickel-Deuterium; Isothermen, Vgl. m. Nickel-Wasserstoff. A. Sieverts, W. Danz, **247**, 131.
 — Niob-Deuterium u. Niob-Wasserstoff; Isobaren, Isothermen. Vgl. m. Vanadin u. Tantal. A. Sieverts, H. Moritz, **247**, 124.
 — Niob/Sauerstoff; Zahl u. Konst. d. Phasen; Untersuchung m. präparat., analyt. u. röntgenogr. Verf. G. Brauer, **248**, 1.
 — $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Zustandsdiagr. i. t-c. u. t-p-c-Darst. A. Benrath, **247**, 147.
 — Titan/Titanoxyd; Kristallgitter, Molvoll., Magnetismus. P. Ehrlich, **247**, 53.
System, ternäres: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Bldg. v. Calciumsilikathydraten zw. 300° u. 350° u. hohen Drucken. W. Jander, B. Franke, **247**, 161.
 — $\text{CdO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$; Lösl.-Gleichgew. b. 100° u. 80° . R. Scholder, E. Staufenbiel, **247**, 259.
 — Co/Sb/S, Co/Bi/S; Abbau m. Wasserstoff, Gesamtisothermen b. 400° bzw. 450° . R. Schenck, P. von der Forst, **249**, 76.
 — $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{BeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; Erschmelzen u. Gießen v. Gläsern, Analyse; chem. Resistenz, Eigg., D., Brechungszahl, Durchlässigk. f. Röntgenstrahlen; Röntgendiagr. v. Kristallisationsprodd. H. Menzel, S. Sliwinski, **249**, 357.

T

Tantalate d. Kaliums ($4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ u. $7\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); Darst., gleichart. Struktur. F. Windmaisser, **248**, 283.

Thallium-Organoverbindungen. Rkk. m. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ u. $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$. F. Hein, H. Pobloth, **248**, 84.

Polythionsäuren. Darst., Beständigk., Rk. m. schwefliger Säure u. Thioschwefelsäure b. versch. Temp. u. Säuregrad; Elektrolyteffekt b. d. Rk. H. Stamm, O. Seipold, M. Goehring, **247**, 277.

Thioschwefelsäure. Rk. m. versch. Polythionsäuren b. versch. Temp. u. Säuregrad, Elektrolyteffekt b. d. Rk. H. Stamm, O. Seipold, M. Goehring, **247**, 277.

Thomasschlacke. Aufbereitung m. Ammoniak u. Kohlensäure. F. Willems, **248**, 65.

Thorium. Rk. m. Schwefeldampf. E. F. Strotzer, M. Zumbusch, **247**, 415.

Thoriumdisilicid. Darst., Analyse, D., Kristallgitter, Vgl. m. and. Siliciden. G. Brauer, A. Mitius, **249**, 325.

Thoriumsulfide: Th_3S_7 , ThS_2 , Th_2S_3 , ThS ; Darst., Dampfdruck, Abbau, Röntgendiagr., Kristallgitter, D., Bldg.-Wärme, chem. Verh. E. F. Strotzer, M. Zumbusch, **247**, 415.

Titan. Lösgg. v. Sauerstoff i. Titan; deren Darst., Kristallgitter, Molvol., D., Magnetism., Flüchtigk. P. Ehrlich, **247**, 53.

Hexachlorotitanat(IV). Darst.; Bedeutung als analyt. Trennungsverf. W. Seidel, W. Fischer, **247**, 367.

Titandthalogenide: TiCl_2 , TiBr_2 , TiJ_2 ; Darst., D., Röntgendiagr. W. Klemm, L. Grimm, **249**, 198.

— TiCl_2 , TiBr_2 , TiJ_2 ; Magnetism., Diskuss. d. Ergebn. W. Klemm, L. Grimm, **249**, 209.

U

Umwandlung v. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ b. 350° u. Ggw. v. flüss. Wasser. W. Jander, B. Franke, **247**, 161.

— v. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+$ i. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{++}$ i. wässr. Lsg. u. umgekehrt; Vgl. m. d. Chloroverbb. B. Adell, **249**, 251.

Umwandlung, hydrothermale, v. Magnesiumsilikat-Gelen i. Glimmer u. Hectorit. H. Strese, U. Hofmann, **247**, 65.

Umwandlungstemperatur v. Alkalimetallhydrogensulfiden u. -seleniden. W. Teichert, **247**, 113.

Umwandlungswärme s. Wärmetönung d. Umwandlung.

Uran. Darst., Magnetismus. H. Bommer, **247**, 249.

Uran(IV)-chlorid. Darst., Magnetismus. H. Bommer, **247**, 249.

Uranyläthylendiamintetraacetat: $(\text{UO}_2)_2\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot \text{H}_2\text{O}$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, G. Hesse, **249**, 113.

Uranylkomplexe d. Aldiminreihe i. Lsg.; Lichtabsorption, Diskuss. d. Ergebn. Á. v. Kiss, G. Nyiri, **249**, 340.

Uranyltrilacacetat: $(\text{UO}_2)\text{H}(\text{NC}_6\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Darst., Eigg., Konst. H. Brintzinger, G. Hesse, **249**, 299.

V

Vanadin. Rk. m. P. Dampf. M. Zumbusch, W. Biltz, **249**, 1.

Vanadindihalogenide: VCl_2 , VBr_2 , VJ_2 ; Darst., D., Röntgendiagr. W. Klemm, L. Grimm, **249**, 198.

Vanadin(II)-jodid. Magnetismus, Diskuss. d. Ergebn. W. Klemm, L. Grimm, **249**, 209.

Vanadinpentoxyd. Rk. m. Magnesiumoxyd i. festem Zustande; Röntgendiagr., Eigg. d. Zwischenzustände, Rk.-Mechanismus. W. Jander, G. Lorenz, **248**, 105.

Vanadinphosphide: VP_2 , VP , V_3P ; Darst., Eigg., Abbau, Dampfdruck, D., Röntgendiagr., Bldg.-Wärme v. VP_2 ; Vgl. m. d. Niob- u. Tantalphosphiden. M. Zumbusch, W. Biltz, **249**, 1.

W

Wärmeinhalt d. Alkalimetallhydrogensulfide u. -selenide. W. Teichert, **247**, 113.

Wärmetönung d. Bldg. v. CrF_3 , CrF_4 , CrCl_3 u. MgF_2 . H. v. Wartenberg, **249**, 100. — d. Bldg. v. CrP_2 , MoP_2 u. WP_2 . F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.

— d. Bldg. v. Thoriumpolysulfid aus $\text{ThS}_2 + \text{S}$. E. F. Strotzer, M. Zumbusch, **247**, 415.

— d. Bldg. v. VP_2 . M. Zumbusch, W. Biltz, **249**, 1.

— d. Lsg. u. d. Bldg. v. Chloriden d. seltenen Erden, sowie v. YCl_3 , ScCl_3 , SeBr_3 u. MgCl_2 . H. Bommer, E. Hohmann, **248**, 373.

— d. Lsg. u. Bldg. v. Jodiden d. seltenen Erden, sowie YJ_3 . E. Hohmann, H. Bommer, **248**, 383.

— d. Lsg. einiger Trichloride; Abhängigk. v. d. Salzsäurekonz. W. Klemm, **249**, 23.

— d. Lsg. v. Metallen d. seltenen Erden. H. Bommer, E. Hohmann, **248**, 357.

— d. Lsg. v. Silberhalogeniden i. d. entsprech. Halogenwasserstoffsäuren. W. Erber, **248**, 32 u. 36.

— d. Umwandlg. v. Alkalimetallhydrogensulfiden u. -seleniden. W. Teichert, **247**, 113.

Wasserstoff. Löslichk. i. Niob; Isobaren, Isothermen, Vgl. m. Vanadin u. Tantal. A. Sieverts, H. Moritz, **247**, 124.

Wasserstoffionenkonzentration v. Borsäure; Einfl. v. Polyalkoholen. H. Schäfer, **247**, 96.

Wismut s. auch Bismutat.

Wismutbariumoxyhalogenide s. Bariumwismutoxyhalogenide.

Wismutcalciumoxyhalogenide s. Calciumwismutoxyhalogenide.

Wismutoxyde, höhere. Darst. aus Alkalimetabismutat; Eigg., Farbe, Röntgendiagr. R. Scholder, H. Stobbe, **247**, 392.

Wismutpermanganate, basische. Darst., Analyse, Röntgendiagr., Konst., Löslichk. i. H_2O . F. Hein, H. Holzapfel, **248**, 77.

Wismuttriphenyl. Rkk. m. Eisenpentacarbonyl. F. Hein, H. Pobloth, **248**, 84.

Wismutsulfid. Dreistoffsyst. m. Kobalt; isotherm. Abbau d. Syst. Co/Bi/S m. Wasserstoff. R. Schenck, P. von der Forst, **249**, 76.

Wolfram. Rk. m. P. Dampf. F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.

Wolframdiborid. Darst., Analyse, D., Röntgendiagr. F. Halla, W. Thury, **249**, 229.

Wolframphosphide: WP_2 , WP ; Darst., Abbau, Dampfdruck, D., Röntgendiagr., Bldg.-Wärme v. WP_2 . F. E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, **248**, 209.

Y

Ytterbium. Atomgew.; Neubest. durch Analyse v. YbCl_3 . O. Höngschmid, F. Hirschbold-Wittner, **248**, 72.

Yttrium. Einordnung i. d. Reihe d. seltenen Erden. H. Bommer, **248**, 397.

Yttriumchlorid. Darst., Lsg. u. Bldg.-Wärme. H. Bommer, E. Hohmann, 248, 373.

Yttriumjodid. Darst., Lsg. u. Bldg.-Wärme, Röntgendiagr. E. Hohmann, H. Bommer, 248, 383.

Z

Zement. Best. v. Calciumoxyd i. —. B. Franke, 247, 180.

Zinksulfat-1-Hydrat. Ausscheidungskurve oberh. 100°. A. Benrath, 247, 147.

Zinn (pulverförm.). Wasseraabgabe b. Erhitz. G. F. Hüttig, H. Theimer, W. Breuer, 249, 134.

Zinn-Komplexverbindungen: $(H_3NC_2H_4Cl)_2[SnCl_6]$, $(H_3NC_2H_4OH)_3[SnCl_5]$; Darst., Eigg. H. Brintzinger, B. Hesse, 248, 351.

Bis-triphenyl-zinn-äther. Darst., Eigg., chem. Verh., Konst., Disproportionierung b. Erh. i. $(C_6H_5)_2SnO + (C_6H_5)_4Sn$. O. Schmitz-Dumont, H. Meyer, 248, 289.

Zustandsdiagramm d. Syst. Arsen-Silicium; Erstarrungsdiagr., Röntgendiagr. Molvoll. W. Klemm, P. Pirscher, 247, 211.

— d. Syst. CaO-SiO₂ b. Ggw. v. flüss. Wasser zw. 250° u. 350°. W. Jander, B. Franke, 247, 161.

— d. Systst. CdCl₂-H₂O, MnCl₂-H₂O, NiSO₄-H₂O. A. Benrath, 247, 147.

